

Paul Niggli

Lehrbuch der Mineralogie

Lehrbuch der Mineralogie

von

Dr. P. Niggli,

Professor der Mineralogie und Petrographie
an der Eidg. Technischen Hochschule und an der Universität Zürich

I. Allgemeine Mineralogie

Zweite Auflage

Mit 553 Figuren im Text

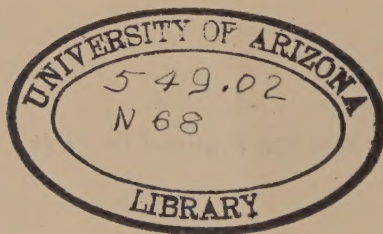
Berlin

Verlag von Gebrüder Borntraeger

W 35 Schöneberger Ufer 12a

1924

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright 1924 by Gebrüder Borntraeger in Berlin



Aus dem Vorwort zur ersten Auflage

Treffend ist die Mineralogie als der Kitt bezeichnet worden, der die verschiedenen Disziplinen der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät zusammenhält. In der Tat, das Studium der Kristalle, das zu einem großen Teil in ihre Domäne fällt, führt zur Mathematik und Physik. Vorgänge chemischer Art sind es, die bei der Entstehung der Mineralien und Minerallagerstätten wirksam waren. Und dadurch, daß die Mineralogie von den natürlich vorkommenden Substanzen handelt, steht sie den gleichen Problemen gegenüber wie die sogenannten beschreibenden Wissenschaften Botanik, Zoologie, Geologie und Geographie. Die Natur in ihrer schon im Kleinsten vorhandenen ganzen Mannigfaltigkeit ist Untersuchungsobjekt, die Natur, die zwischen mathematischen, physikalischen und chemischen Gesetzen nicht trennt, deren Zeitkoordinate eine deutlich gerichtete Komponente enthält. Schon äußerlich im Bau des modernen mineralogischen Institutes gibt sich diese Doppelstellung zu erkennen. Laboratoriumsräume und Sammlungsräume sind beide unerläßlich. Jedoch nicht minder wichtig ist das Studium in der Natur selbst, ist der Hammer als das Symbol des im Felde tätigen Mineralogen und Petrographen.

Will eine Wissenschaft von derartig vermittelnder Stellung mit der Zeit Schritt halten, so dürfen die aus den Schwesterwissenschaften herübergenommenen Vorstellungen und Methoden nicht veraltet sein. Ein ständiger, inniger Kontakt zwischen den einzelnen Disziplinen ist notwendig. Stellt einerseits eine in dieser Weise nach allen Richtungen strahlende Wissenschaft an ihre Jünger nicht geringe Anforderungen, so kommt ihr anderseits der ganze Reiz zu, der im Erkennen von Zusammenhängen irgendwelcher Art liegt. Und kraft der ihr innewohnenden Mannigfaltigkeit vermag sie auch den verschiedenst struierten naturwissenschaftlichen Erkenntnisbedürfnissen geeignete Aufgaben zuzuweisen.

Bei Abfassung des nachstehenden Lehrbuches der Mineralogie habe ich versucht, diese skizzierte Stellung unserer Wissenschaft, soweit das in einem für das Hochschulstudium elementaren Werk möglich ist, zum Ausdruck zu bringen. Der Physiker, Chemiker und Geologe soll Bekanntes in neuer Beleuchtung und in einer möglichen Anwendung wieder-

finden, der Mineraloge soll auf die Zusammenhänge mit den Schwesterwissenschaften hingewiesen werden. Systematisch zerfällt das zusammengehörige Wissensgebiet der Mineralogie und Petrographie etwa in folgende Teile:

1. Lehre von den geometrischen, physikalischen, chemischen und geologischen Grundlagen, meist allgemeine Mineralogie in engerem Sinne genannt.
2. Spezielle Mineralogie (Physiographie der Mineralien).
3. Allgemeine Lehre von der Entstehung, dem Vorkommen und Zusammenvorkommen der Mineralien und Mineralagerstätten.
4. Spezielle Gesteinskunde, spezielle Erzlagerstättenkunde usw.

Das ist die Einteilung, die sich nach meinen allerdings erst kurzen Erfahrungen auch für die Gliederung des Stoffes zu Vorlesungszwecken gut eignet. Ein wesentlicher Teil von 2 sind natürlich in diesem Falle makroskopische Mineralbestimmungsübungen, ein nicht minder wesentlicher Teil von 4 makroskopisches und mikroskopisches Gesteinsbestimmen.

In der geometrischen Kristallographie halte ich es für notwendig, darauf hinzuweisen, wie auf Grund einer einzigen, durch die neueren experimentellen Untersuchungen als zulässig erwiesenen Annahme möglich ist, die 32 Kristallklassen abzuleiten. Das führt von selbst zu einer stärkeren Betonung des strukturellen Momentes in allen Kapiteln der Lehre von den Kristallen, was im Zeitalter der Atomphysik eine selbstverständliche Forderung ist. Ich gehe bei Betrachtungen über die Struktur von dem Begriff der identischen Punkte eines homogenen Diskontinuums aus, also von den Raumgitter bildenden, parallel gleich umgebenen Punkten. Um das Buch auch als Hilfsmittel beim Mineralbestimmen gebrauchen zu können, sind die Kristallbilder wichtiger Mineralien atlasartig vereinigt. Die optischen Verhältnisse der wichtigsten gesteinsbildenden Mineralien finden sich ebenfalls figürlich dargestellt, so daß für ein kleines Praktikum dieser Art das Lehrbuch verwendet werden kann. Tabellarische Zusammenstellungen habe ich überhaupt häufig verwendet. Eine nach chemischen Gesichtspunkten geordnete Übersichtstabelle der wichtigsten Mineralien, sowie ein Mineralverzeichnis mit Angabe des Chemismus werden erwünschte Nachschlagteile sein. Bei der Besprechung des Isomorphismus und Polymorphismus sind außerdem einzelne wichtige Minerale und Mineralgruppen kurz besprochen worden. In der Vorlesung kann dies sehr wohl der Ort sein, auf diese Mineralien näher einzugehen. Denn wenn auch das Buch aus Vorlesungen hervorgegangen ist, die an der Universität Tübingen gehalten wurden, so unterscheidet es sich doch in manchen Punkten von ihnen, was im verschiedenen Charakter von Vorlesung und Lehrbuch begründet ist. Angaben von Zahlenwerten, wo es sich um meßbare

Erscheinungen handelt, sollen die Wichtigkeit genauer Messungen nachdrücklich vor Augen führen. Im übrigen ist methodisch absichtlich teils induktiv, teils deduktiv vorgegangen worden, um die Bedeutung beider Verfahren zu demonstrieren. Die Fülle des Stoffes machte eine knappe Behandlung notwendig, in der Art etwa, wie sie für Lehrbücher der Physik üblich ist. Das ist vielleicht für ein Lehrbuch der Mineralogie etwas Ungewohntes. Ich hoffe jedoch, daß der logische Zusammenhang überall gewahrt ist und daß dem Hochschüler, der das Buch nicht nur liest, sondern studiert, alles verständlich sein wird.

Der Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger schulde ich herzlichsten Dank für ihr überall bewiesenes, weitgehendes Entgegenkommen. Fast alle Figuren sind nach meinen Angaben vom Universitätszeichner H. Dettelbacher neu gezeichnet worden. Wieder hat mir in höchst dankenswerter Weise Dr. P. J. Beger bei der Korrektur des Manuskripts und der Druckbogen seine wertvolle Unterstützung zu Teil werden lassen. Jedoch trotz aller Sorgfalt wird die Ausmerzung des einen oder anderen Druckfehlers oder gar sachlichen Fehlers unterblieben sein und ich wäre den Fachgenossen zu Dank verpflichtet, wenn sie mir allfällige Funde dieser Art zur Kenntnis gelangen ließen.

Es ist mir nicht leicht geworden, den Entschluß zu fassen, ein Lehrbuch der Mineralogie zu schreiben, hat es mich doch an der Fortführung sehr am Herzen liegender Arbeiten gehindert. Ein Bedürfnis nach einer von neueren Gesichtspunkten ausgehenden, zusammenfassenden Darstellung lag aber zweifellos vor, und so habe ich schließlich geglaubt, dem von Schülern, Freunden und Kollegen geäußerten Wunsch, einen Versuch in dieser Richtung zu unternehmen, nachgeben zu müssen. Wie weit er als gelungen bezeichnet werden darf, sei nun dem Urteil der Fachgenossen unterbreitet.

Tübingen, den 26. Juni 1920

Paul Niggli

Vorwort zur zweiten Auflage

Die beifällige Aufnahme, die der ersten Auflage dieses Lehrbuches der Mineralogie zu teil wurde, ermunterte den Verfasser den Ausbau vorzunehmen, der schon 1920 geplant war. Da das Buch neue Wege ging, galt es zuerst nachzuprüfen, ob die eingeschlagene Methode sich bewähre und ob sie Anklang finde. Die ausgedehnte Lehrtätigkeit an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und an der Universität Zürich ließ manche Erfahrungen sammeln, die nun verwertet werden konnten.

Der prinzipielle Standpunkt des Verfassers, wie er in der ersten Auflage zum Ausdruck kam, ist unerschüttert geblieben. Soll die Grundlage der Mineralogie, die Lehre von den Kristallen, den heutigen Anforderungen, die Physik und Chemie stellen, gerecht werden, so muß sie von etwas veränderten Gesichtspunkten aus gelehrt werden. Dazu genügt es nicht, in neuen Kapiteln anhangsweise auf die Fortschritte der letzten Jahre hinzuweisen, der Geist, in dem das Ganze gelehrt wird, muß der neuen Stellung, welche die Mineralogie in den Naturwissenschaften einnimmt, entsprechen.

Es ist dem Buche etwa vorgeworfen worden, daß es zu hohe Anforderungen stelle, und man wird vielleicht erstaunt sein, daß die zweite Auflage versucht, noch tiefer in die Materie einzudringen. Dazu ist zunächst zu sagen, daß das Buch ein umfassendes Lehrbuch und nicht ein Repetitorium für das Examen sein will, daß vieles darin steht, und nach Ansicht des Verfassers darin stehen muß, was im Unterricht und in den Übungen nur gestreift werden kann. Es ist nicht für Anfänger bestimmt, die nur einen Blick in die Wissenschaft der Mineralogie werfen wollen; es soll auch nach den Prüfungen ein Buch zum weiteren Selbststudium sein, das man dann und wann zu Rate ziehen kann. Das Hochschulstudium muß ja dazu dienen, den Zugang zur wissenschaftlichen Tagesleistung zu ermöglichen. Zu dem Zwecke müssen die Begriffe, die diese benutzt, erläutert werden. Und es ist sicherlich kein Fehler, wenn der Naturwissenschaftler merkt, daß ohne einige Kenntnisse in Mathematik ein tieferes Eindringen in die wissenschaftliche Naturbeschreibung unmöglich ist. Ja, wer wäre dazu mehr berufen als der Kristallograph, dessen Objekte so sehr der mathematischen Untersuchung

zugänglich sind? Wiederum ist im übrigen versucht worden, durch Groß- und Kleindruck Übersichtlichkeit in die Darstellung hineinzubringen. Manches, was im Kleindruck steht, kann ohne Verlust des Zusammenhangs zunächst übergangen werden.

Die zweite Auflage des Lehrbuches der Mineralogie erscheint in drei Teilen. Der erste, hier vorliegende und weit umfangreichste Teil ist der „Allgemeinen Mineralogie“ gewidmet. Er wendet sich nicht nur, vielleicht nicht einmal in erster Linie, an die Mineralogen und Geologen, sondern auch an die Physiker und Chemiker. In der Hauptsache soll er ein Bild von der Lehre von den Kristallen vermitteln, wobei besonders zum Ausdruck gebracht wird, daß für die einheitliche Erfassung der Phaenomene kristallographische Kenntnisse absolut notwendig sind. Die Mineralogie läßt sich, abgesehen davon, daß sie noch weitere, ganz eigene Forschungsgebiete umfaßt, nicht in Physik und Chemie aufteilen. Der allgemeine Teil der Wissenschaft bildet ein geschlossenes Ganzes, das sich vom einheitlich kristallographisch-morphologischen Gesichtspunkte aus gewisse Kapitel der Physik und Chemie eingliedert.

Das erste Kapitel der Lehre von den Kristallen ist in didaktischer Beziehung umgearbeitet worden. Strukturelle und phaenomenologische Erkenntnisse sind schärfer getrennt. Die Vektoranalysis ist insbesondere im Kapitel Kristallberechnung als wichtiges Hilfsmittel eingeführt worden. Die Übersicht über die Kristallsysteme und Kristallklassen wird einem mehrfach geäußerten Bedürfnis entgegenkommen. Wesentlich neugestaltet werden die Kapitel Kristallphysik und Kristallchemie. Zwischen den Lehrbüchern der Mineralogie und den Büchern von *Liebisch* und *Voigt* über Kristallphysik schien dem Verfasser eine zu große Lücke zu klaffen. Dadurch, daß an Beispielen die Methodik der physikalischen Kristallographie erläutert wird, soll auch in dieser Hinsicht Vorarbeit zum Verständnis der Spezialwerke geleistet werden. Der Charakter des Lehrbuches ist indessen auch hier gewahrt. Auf alle Spezialstudien wird nur hingewiesen und immer wieder betont, daß es sich im Rahmen dieses Buches lediglich um Vermittlung grundlegender Kenntnisse handelt. Wo immer möglich, ist jedoch versucht worden, Formeln nicht nur hinzuschreiben, sondern zu beweisen und abzuleiten. Daß dabei manche neue Wege eingeschlagen wurden, wird der Fachgenosse bald erkennen.

Wer an der Entwicklung der Kristallchemie mitgearbeitet hat, wird es selbstverständlich finden, daß auch dieses Kapitel trotz des nur vierjährigen Zwischenraumes wesentlich neu zu gestalten war. Inwiefern Neuerkenntnisse in ein Lehrbuch gehören, ist zwar für den wissenschaftlich tätigen Forscher eine schwierig zu entscheidende Frage. Von einer gewissen Einseitigkeit wird er sich nie ganz befreien können,

auch mag ihm manches sichergestellt erscheinen, was ein anderer nur unter Vorbehalten anerkennt. Aber es gibt kein Lehrbuch, in dem nicht Irrtümer (und manchmal sehr alte) vorhanden sind. Andererseits hat der Verfasser nicht davor zurückgeschreckt, auf das Provisorische mancher erwähnten Beziehungen mit Nachdruck hinzuweisen. Das Buch soll nicht nur fundamentale Erkenntnisse vermitteln, es soll auch zu weiteren Forschungen anregen. Und es darf bei dieser Gelegenheit wohl vermerkt werden, daß in den vier Jahren seit Erscheinen der ersten Auflage in Spezialarbeiten manche im Lehrbuch bereits vorhandenen Darlegungen als neue Erkenntnisse hingestellt wurden. Möge es auch dieser zweiten Auflage, in der wieder eigene Ergebnisse verarbeitet sind, so gehen.

Der in Kürze erscheinende II. Band des Lehrbuches ist der Speziellen Mineralogie gewidmet. Diese erfährt nun von vergleichend morphologischem Standpunkte aus eine in sich geschlossene Darstellung, die der ersten Auflage fehlte. Deshalb war für den I. Band ein Verzeichnis der Kristallarten nicht mehr nötig. Der Schlußband dieses Lehrbuches ist der Minerocoenologie, das heißt der Lehre von den Mineralassoziationen gewidmet. Dieser wichtige Teil war bereits der ersten Auflage beigegeben, so daß in der zweiten Auflage nur der II. Hauptteil prinzipiell neu ist. Durch diese Gliederung hofft der Verfasser, ohne Preisgabe einer einheitlichen Gesamtdarstellung, das Werk gebrauchsfähiger zu machen.

Ein Literaturverzeichnis konnte diesem ersten Band nicht beigegeben werden. Es wäre für ein Lehrbuch zu umfangreich geworden. Nachdrücklich sei auf die speziellen Zeitschriften aufmerksam gemacht. Sie enthalten die wichtigsten Arbeiten und zeigen auch Neuerscheinungen in Buchform an. Viele von ihnen, wie die Zeitschrift für Kristallographie, besitzen zusammenfassende Autoren- und Sachregister, die das Nachschlagen sehr erleichtern.

Allen, die durch freimütige, wertvolle Kritik dazu beigetragen haben, Verbesserungen anzubringen, sei herzlich gedankt. Auch diesmal wird auf ihre Hilfe gerechnet. Besonderen Dank schuldet der Verfasser seinem Kollegen und Assistenten Dr. *Leonhard Weber* für treue, unermüdliche Hilfe und für manche wertvolle Anregungen und Verbesserungen. Sowohl er wie Herr Dr. *Parker* haben ihm außerdem bei der Korrektur der Druckbogen in nie erlahmender, gründlicher Art zur Seite gestanden. Herr Geheimrat Prof. Dr. *Rinne* (Leipzig) stellte in dankenswerter Weise die Klischees zu den Figuren 454, 535, 544, 549 zur Verfügung und der Verleger, Herr Dr. *Thost*, hat keine Mühe gescheut, das Buch zweckmäßig auszustatten.

Zürich, Ende September 1924

Paul Niggli

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	V
Inhaltsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XV
Einleitung	1
1. Vorläufige Definition von Mineral	1
2. Ziele der Mineralogie	2
3. Einteilung der Lehre von den Mineralien	3
I. Allgemeine Lehre von den Kristallen	5
A. Geometrische Kristallographie	5
1. Definition des Begriffes Kristall. Das Grundgesetz der Kristallographie	5
1 ^a . Phaenomenologische Beobachtungen	5
a) Homogenität und Anisotropie, die Kennzeichen des kristallisierten Zustandes	5
b) Die natürliche Flächenbegrenzung der Kristalle. Das Gesetz der Winkelkonstanz	8
c) Die Winkelmessung. Die Idealgestalt.	11
1 ⁿ . Der Kristall in Rücksicht auf die diskontinuierliche Struktur der Materie	14
Zurückführung des Grundgesetzes der Kristallographie auf die Raumgitterstruktur	14
2. Das Symmetrieprinzip in der Kristallwelt	21
a) Begriffsbildung	21
b) Die phaenomenologisch erkennbaren Symmetrieelemente	25
a) Die Drehung. Erstes Symmetriegesetz und seine Ableitung aus der Raumgitterstruktur	25
β) Die Spiegelung	29
γ) Die Drehspiegelung	30
c) Die phaenomenologisch möglichen Kombinationen von Symmetrieelementen	33
a) Allgemeine Gesetze über die Kombinationsmöglichkeit von Sym- metrieelementen	33
β) Ableitung der 32 Kristallklassen (Symmetrieklassen)	37
βa) Die verschiedenen Achsensymmetrien I. Art	37
βb) Die verschiedenen Achsensymmetrien II. Art	42
βc) Die verschiedenen Symmetrien mit Symmetrieebenen	44
βd) Ergebnis	49
d) Die Symmetrieverhältnisse homogener Diskontinuen. Die 230 Raumgruppen oder Raumsysteme	51

	Seite
α) Beziehungen zwischen phänomenologischer Kristallsymmetrie und Struktursymmetrie	51
β) Die Schraubung	53
γ) Die Gleitspiegelung	60
δ) Die 230 Raumsysteme	61
3. Grundlagen der geometrischen Kristallbeschreibung	65
a) Die Zusammenfassung der Kristallklassen zu Kristallsystemen. Einführung der kristallographischen Achsen	65
b) Die Spezialisierung der Translationsgruppe. Die 14 Raumgittertypen	71
c) Die kristallographische Symbolik und die mit ihr verbundenen Gesetzmäßigkeiten	79
α) Flächenbezeichnung, Achsenverhältnis, Indizes, Rationalitätsgesetz	79
β) Die Bezeichnung von Kanten und Richtungen. Zonenverband und Zonengesetz	92
γ) Die Bezeichnung von Punktlagen und die Darstellung der Strukturen	95
4. Kristallprojektion und Kristallberechnung	97
a) Stereographische Projektion und sphärisch-trigonometrische Kristallberechnung	97
b) Vektoranalytische Behandlung kristallographischer Aufgaben und Dreiecksprojektion (gnomonische Projektion)	107
5. Formenlehre	129
a) Die Flächenformen und die Flächensymmetrie	129
b) Die Gitterkomplexe und die Punktsymmetrien	168
6. Gesetzmäßige Verwachsungen gleichartiger und ungleichartiger Kristalle	174
a) Pseudosymmetrie und Zwillingbildung	174
b) Die gesetzmäßigen Verwachsungen ungleichartiger Kristalle	188
c) Die Kristallausbildung und die Kristallaggregate	191
7. Zusammenfassende Übersicht der 32 Kristallklassen	192
a) Triklines System	193
b) Monoklines System	195
c) Rhombisches System	203
d) Tetragonales System	210
e) Hexagonales System	217
f) Rhomboedrisches System	226
g) Kubisches System	231
B. Kristallphysik	242
1. Einleitung. Kristallphysik und Kristallsymmetrie	242
2. Spezifisches Gewicht (Dichte) und Molekularvolumen	248
3. Die spezifische Wärme	252
4. Die elastischen homogenen Deformationen der Kristalle	257
a) Die freie thermische Dilatation	257
b) Die homogene Deformation unter allseitig gleichem Druck	271
c) Das elastische Verhalten der Kristalle bei einseitiger mechanischer Beanspruchung	275

	Seite
5. Das plastische Verhalten der Kristalle	289
a) Die Bildung von Zwillingen durch Druck. Einfache Kristallschiebungen	296
b) Die mechanischen Translationen	303
c) Schlag- und Druckfiguren	306
6. Erscheinungen der Festigkeit	308
a) Die Spaltbarkeit	308
b) Die Härte	317
7. Die Kristalle als Leiter	324
a) Die thermische, elektrische und thermoelektrische Leitung	324
b) Die magnetische und elektrische Induktion	334
c) Pyroelektrizität, Piezoelektrizität und Pyromagnetis- mus, Piezomagnetismus	343
8. Kristalloptik.	344
a) Grundbegriffe der Kristalloptik	346
b) Die Bestimmung des Brechungsindex, besonders für optisch isotrope Medien (Reflexion, Brechung, Totalreflexion)	359
c) Theoretische Kristalloptik.	368
d) Das Nicolsche Prisma.	391
e) Die Verwendung eines Nicols bei kristallographischen Untersuchungen	396
f) Untersuchungen mit gekreuzten Nicols im parallelen Licht.	403
g) Untersuchungen mit gekreuzten Nicols im konvergenten Licht.	417
h) Die optische Aktivität	435
i) Allgemeine optische Eigenschaften der Kristalle	442
k) Fluoreszenz und Phosphoreszenz; Lumineszenz im all- gemeinen und lichtelektrische Leitfähigkeit	447
9. Kristallstrukturbestimmung mit Hilfe der Röntgenstrahlen	449
a) Allgemeine Prinzipien	449
b) Die Methoden der Strukturbestimmung	460
c) Spezielle Methodik der Strukturbestimmung	467
10. Radioaktivität der Mineralien	471
C. Kristallchemie	475
1. Die chemischen Grundstoffe und ihre Verbindungsfähig- keit.	475
2. Die Polymorphie	493
a) Strukturelle Beziehungen zwischen den Modifikationen einer Substanz	494
b) Physikalisch-chemische Beziehung zwischen den Modi- fikationen einer Substanz	513
3. Isomorphie, Morphotropie und Isotypie	531
a) Die Mischkristallbildung	533
b) Die Isomorphie bei einfachem Atomersatz	549
α) Kristallverbindungen einwertiger Kationen	550
β) Kristallverbindungen zweiwertiger Kationen	573

	Seite
γ) Kristallverbindungen dreiwertiger Elemente	585
δ) Kristallverbindungen vierwertiger Elemente	590
ε) Kristallverbindungen elektronegativer Elemente	591
c) Die Isomorphie und Mischkristallbildung höherer Ordnung	595
d) Allgemeine Bauprinzipien	614
4. Wachstum und Auflösung	634
a) Wachstum; morphologische Gesetze	634
b) Auflösung, Ätzung	670
II. Allgemeine Lehre von den sogenannten amorphen Mineralien	676
A. Die Gläser	679
B. Die „amorph“ dichten Mineralbildungen	680
C. Hydrosol- und Hydrogelbildung im Mineralreich	681
Sachregister	694
Druckfehler und Berichtigungen	712

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tabelle 1. Winkeltabelle zu den Fig. 17—25. (Calcitkristalle)	23
„ 2. Drehungsachsen	27
„ 3. Winkel, welche gleichwertige Achsen miteinander bilden können . .	37
„ 4. Achsenklassen I. Art	42
„ 5. Achsenklassen II. Art	44
„ 6. Die Klassen mit Symmetrieebenen	50
„ 7. Raumsystem und Kristallklassen	62
„ 8. Die 32 Kristallklassen	69
„ 9. Projektionswerte ganzzahliger Verhältnisse für das gleichseitige Dreieck	124
„ 10a. Maximale Zahl einander gleichwertiger Punkte, Richtungen oder Flächen	130
„ 10b. Symbole gleichwertiger Flächen in den 32 Kristallklassen	136
„ 11. Die Benennung der 32 Kristallklassen	165
„ 12. Wichtige Zwillingsbildungen	188
„ 13. Triklines System (Übersicht)	193
„ 14. Monoklines System (Übersicht)	196
„ 15. Punktzähligkeiten in monoklinen Raumsystemen	198
„ 16. Rhombisches System (Übersicht)	205
„ 17. Punktzähligkeiten in rhombischen Raumsystemen	206
„ 18. Tetragonales System (Übersicht)	212
„ 19. Punktzähligkeiten in einfachen tetragonalen Raumsystemen	214
„ 20. Hexagonales System (Übersicht)	218
„ 21. Punktzähligkeiten in hexagonalen Raumsystemen. (Orthohexagonal)	220
„ 22. Trigonale Klassen (Übersicht)	222
„ 23. Rhomboedrisches System (Übersicht)	224
„ 24. Punktzähligkeiten in rhomboedrischen Raumsystemen	228
„ 25. Kubisches System (Übersicht)	232
„ 26. Wahre Mittelatomwärmen	254
„ 27. Thermische Dilatationen	266
„ 28. Kompressibilitätskoeffizienten	272
„ 29. Einfache Schiebungen	302
„ 30. Translationen	306
„ 31. Spaltbarkeiten	311
„ 32. Mohssche Härteskala	318
„ 33. Kristalloptische Daten	386
„ 34. Achsenwinkelaperturen einiger gesteinsbildender Mineralien senkrecht zur spitzen Bisektrix	429
„ 35. Metallische Farben	443
„ 36. Edel- und Halbedelsteine	446
„ 37. Selektives Reflexionsvermögen im Ultraroten	471
„ 38. Periodisches System der Elemente	483
„ 39. Molekularrefraktionen polymorpher Mineralien	506
„ 40. Die wichtigsten polymorphen Substanzen	526
„ 41. Mischkristallbildung der Alkalichloride	548
„ 42. Spezifisches Gewicht (s) und Brechungsindex (n) der Alkalihalogenide	552
„ 43. Molekularvolumen, Molekularrefraktion und Raumerfüllung der Alkali- halogenide	555

Tabelle 44. Differenzen von Molekularvolumen und Molekularrefraktion in der isomorphen Gruppe der Alkalihalogenide	556
„ 45. Zu Tabelle 44 gehörige Verhältniszahlen	559
„ 46. Abfall der Gitterenergien in der isomorphen Gruppe der Alkalihalogenide	562
„ 47. Schmelztemperaturen der Alkalihalogenide	563
„ 48. Ionenabstände in den Alkalihalogeniden	564
„ 49. Radien der Wirkungssphären einwertiger Ionen	564
„ 50. Molekularvolumen, Molekularrefraktion und Raumerfüllung in den Nebengruppen der Alkalihalogenide	565
„ 51. Achsenverhältnisse und Winkel β isomorpher Doppelselenat-Hexahydrate	567
„ 52. Veränderung der optischen Verhältnisse in der isomorphen Gruppe der Doppelselenat-Hexahydrate	568
„ 53. Veränderung des Molekularvolumens und der Molekularrefraktion in den isomorphen Sulfaten, Selenaten und Doppelsalzen	570
„ 54. Isomorphe K-, Rb-, Cs- und Tl-Salze	571
„ 55. Isomorphe Na-, Cu-, Ag-Salze	571
„ 56. Isomorphe Ca-, Sr-, Ba-, Pb-Salze	577
„ 57. Isomorphe Mg-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, Zn-, Cd-Salze	578
„ 58. Calcit- und Aragonitreihe	580
„ 59. Isomorphe Reihe der Sulfate $R''SO_4$	580
„ 60. Isomorphe Reihe von Molybdaten und Wolframaten	581
„ 61. Isodimorphe Reihen der einfachen Orthosilikate	582
„ 62. Optische Verhältnisse der Olivine	582
„ 63. Synthetische Reihe Klino-Enstatit—Diopsidenstatit—Enstatitdiopsid—Diopsid	584
„ 64. Optische Verhältnisse der Orthaugite	585
„ 65. Isomorphe Reihen dreiwertiger Elemente	587
„ 66. Isomorphe Reihe des Korundes	587
„ 67. Abhängigkeit der Kristallgestalt von der Konzentration in Mischkristallen von Fe_2O_3 mit $FeTiO_3$	588
„ 68. Optisches Verhalten der Reihe Klinozoisit—Epidot—Pistazit	590
„ 69. Phosphate und Arsenate	592
„ 70. Die durch die Elemente bedingten Atomabstände	594
„ 71. Isodimorphe Gruppe Pyrit-Markasit	596
„ 72. Isomorphe Reihe der Spinelle	597
„ 73. Granate	599
„ 74a, b. Isostere Verbindungen	600/01
„ 75. Feldspatgruppe	603
„ 76. Plagioklase	605
„ 77. Optisches Verhalten der Feldspate	606
„ 78. Apatitgruppe	610
„ 79. Einfache einatomige Kristallstrukturen	617
„ 70. Typus AB (heteropolar)	619
„ 81. Heteropolare Kristallverbindungen ABA und A_2B	621
„ 82. Kompliziertere Strukturtypen	623
„ 83. Symmetrieverhältnisse der Verbindungen $A(MN_2)$	626
„ 84. Symmetrieverhältnisse der Verbindungen $A(MN_4)$	627
„ 85. Weitere Symmetrieverhältnisse einfacher Verbindungen	632
„ 86. Beziehungen hexagonaler Achsenverhältnisse zu kubischen Größen	634

Einleitung

Unsere Erde besitzt einen Polarradius von 6356,9 km, einen Äquatorialradius von 6378,4 km (*Helmert*). Das tiefste Bohrloch dringt nur wenig mehr als 2 km in die Erdhaut hinein. Da aber infolge von gebirgsbildenden Vorgängen an vielen Orten Teile der Erdrinde emporgehoben und durch gleichzeitige oder nachfolgende Erosion freigelegt wurden, wird es uns möglich, einen etwas tiefer reichenden Einblick in ihre Struktur zu erlangen. In Rücksicht darauf können wir sagen, daß eine äußerste Hülle von ungefähr 16 km der direkten Beobachtung zugänglich ist. Auch das ist nur eine Schicht mit einer Mächtigkeit von etwa 0,25 % des Erdradius. Doch entstammen ihr alle jene Produkte, welche die menschliche Technik erst ermöglicht haben, so daß es von rein praktischen Gesichtspunkten aus für den Menschen unerläßlich ist, sich über Bau und Zusammensetzung dieser Epidermis Kenntnisse zu verschaffen.

Währenddem Zoologie und Botanik sich mit den in der Grenzregion zur Atmosphäre vorkommenden Lebewesen befassen, während Geologie und ein Teil der Geographie die allgemeine Vorgeschichte der Erde und den Einfluß der Kräfte auf die Gestaltung der Erdrinde und Erdoberfläche zu ergründen suchen, ist für die Wissenschaften Mineralogie und Petrographie (Petrologie) der stoffliche Bestand der äußersten Erdhülle das Untersuchungsobjekt.

I. Vorläufige Definition von Mineral

Wenn wir ein größeres oder kleineres Stück der Erdrinde eingehender betrachten, werden wir meist schon makroskopisch oder dann doch mikroskopisch erkennen können, daß es aus verschiedenartigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, die mit Grenzflächen aneinander stoßen. Einen derartigen Zustand nennen wir heterogen. Wollen wir unsere Untersuchungen systematisch gestalten, so müssen wir zunächst das Erdrindenstück soweit zergliedern, bis wir auf Teile kommen, die in physikalischem und chemischem Sinne in sich gleichförmig oder homogen sind. Diese homogenen Bausteine der Erdrinde nennt man Mineralien. Da die ebenfalls in der Erdrinde etwa vorhandenen Gase meist nicht mitgerechnet werden, können wir definieren:

Mineralien sind alle tropfbaren (flüssigen) oder festen anorganischen, in physikalisch-chemischem Sinne homogenen Substanzen, die wir in der Erdrinde vorfinden.

Diese Definition scheint uns zunächst ein anschauliches Gesamtbild von dem Begriff Mineral zu vermitteln. Wie wir später sehen werden, verlangt aber insbesondere das Wort homogen eine ganz spezielle Untersuchung. Wir dürfen die Begriffsbestimmung daher nur als vorläufig bezeichnen.

2. Ziele der Mineralogie

Die Mineralogie ist die Lehre von den Mineralien. Sie will zeigen, aus welchen Stoffen die Erdrinde aufgebaut ist, was für Mineralien darin vorkommen, welches ihre unterscheidenden Merkmale sind, in welcher Weise und wo sie auftreten, wie sie entstanden sind. Gleichwie Botanik und Zoologie besitzt die Mineralienkunde ein stark ausgeprägtes beschreibendes Element. Schon der Feststellung, daß ein bestimmtes Mineral an einem bestimmten Orte sich vorfindet, kommt wissenschaftlicher Wert zu.

Das Objekt der Betrachtung ist die ohne Zutun des Menschen entstandene Natur. Indem wir beschreiben, suchen wir nach Gesetzmäßigkeiten, die gestatten, einen ganzen Beobachtungskomplex möglichst einfach zur Darstellung zu bringen. Wir trachten danach, all das zusammenzufassen, was uns auf gleiche oder ähnliche Ursachen zurückführbar erscheint; das Sonderverhalten soll als Einzelfall einer Gesamtheit erkennbar sein. Das Gewordene wird verständlich zu machen gesucht, indem man sich bestrebt, die beim Entstehen wirksamen Faktoren und Beziehungen zu ergründen.

Nun gibt es zwei Wissenschaften: Physik und Chemie, die es sich zur Aufgabe gestellt haben, die Gesetze des Geschehens in der anorganischen Welt zu ermitteln. Beide bekümmern sich nicht darum, ob die Vorgänge natürlicher Art sind. Im Gegenteil, indem sie vom Einfachen zum Komplizierten fortschreiten, stellen sie in den Laboratorien unter künstlichem Ausschluß aller nicht erwünschten Faktoren Bedingungen her, die den in der Natur vorhandenen nicht mehr entsprechen, die ihnen gegenüber idealisiert erscheinen.

Für den Mineralogen sind Physik und Chemie unerläßliche Hilfswissenschaften. Er sucht die dort gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf die natürlichen Vorgänge der Mineralbildung zu übertragen und benutzt die physikalischen und chemischen Methoden zur Beschreibung und Erforschung der Mineralien. Aber der Mineraloge darf nicht vergessen, daß eine Großzahl der in Physik und Chemie abgeleiteten Gesetze nur unter ganz einfachen Voraussetzungen strenge Gültigkeit besitzt, daß in der Natur oft viele Faktoren gleichzeitig wirkten, die bei der Deutung mit berücksichtigt werden müssen. Zur Aufklärung mancher Fragen müssen neue Experimente in die Wege geleitet

werden, die den besonderen Bedingungen Rechnung tragen, die vermutungsweise bei der Mineralbildung herrschten.

Wir können die Beziehungen zwischen Physik, Chemie und Mineralogie auch folgendermaßen formulieren. Die Physik will alle Vorgänge auf Umsetzungen zwischen letzten, unveränderlich anzunehmenden Bestandteilen der Materie zurückführen. Sie versucht die allgemeinen Weltgesetze zu ergründen, die implizite das gesamte Gebiet der anorganischen Welt beherrschen. Die Chemie sieht Gebilde, die Atome, welche für die Physik bereits komplexer Natur sind, als Elementarbestandteile an und befaßt sich in eingehenderer Weise als jene mit den Vorgängen zwischen diesen Gebilden, die zu einfachen Molekülen und schließlich zu Molekularverbindungen führen. Für die Mineralogie sind zunächst die Mineralien, dann die natürlichen Mineralverbände und schließlich die natürlichen Assoziationen der Mineralverbände die komplizierten Einheiten, deren Entstehung und deren Beziehungen zueinander sie zu verstehen sucht. Der Gegenstand ihrer Betrachtung sind komplexe Einheiten im physikalischen Sinne. Ihre speziellen Untersuchungsmethoden setzen da ein, wo Physiker und Chemiker, die nur die Aufklärung der Einzelvorgänge erstreben, Halt machen und das Gebiet dem überlassen müssen, der durch Naturbeobachtung Kenntnis über die Mannigfaltigkeit wirklichen Geschehens erlangt hat.

Über die in der Natur wirksam gewesenenen Bedingungen gibt die geologische Untersuchung Auskunft. Naturbeobachtung im kleinen und großen, wobei keine Zusammenhänge übersehen werden dürfen, die irgendwie über die einstmals herrschenden Faktoren Aufschluß geben können, stellen das Fundament für jede weitere Diskussion dar.

3. Einteilung der Lehre von den Mineralien

Die Mineralogie im weiteren Sinne zerfällt in zwei Hauptteile: in eine Lehre von den Mineralien als Einzelindividuen (Mineralogie im engeren Sinne) und in eine Lehre von den Mineralvergesellschaftungen (Minerocoenologie). Jeder dieser Hauptteile gliedert sich in einen allgemeinen und einen speziellen Teil.

In der allgemeinen Mineralogie werden einerseits die Grundbegriffe erläutert, die zur Einzelcharakterisierung der Mineralien nötig sind, sowie die für die Eigenschaftsbestimmungen erforderlichen physikalischen und chemischen Methoden erklärt. Andererseits aber wird in diesem allgemeinen Teil bereits das Gesamtwissen von den Mineralien verarbeitet, soweit es sich in größeren Zusammenhängen darstellen läßt. Die allgemeine Mineralogie ist daher sowohl Grundlage für die spezielle Mineralogie als auch deren Zusammenfassung.

In der speziellen Mineralogie werden die einzelnen Mineralien beschrieben. Ähnlichkeiten (Verwandtschaftsbeziehungen) und Unterschiede zwischen den verschiedenen Mineralarten müssen zur Charakteristik gebührend hervorgehoben werden. In bezug auf den allgemeinen Teil stellt der spezielle eine Sammlung von Beispielen dar, die, wenn der erstere Teil vorausgeht, zur Erläuterung dienen können. Andererseits bildet der spezielle Teil mit seiner Beschreibung der physikalisch-

chemischen Eigenschaften der Einzelindividuen die notwendige Grundlage für eine Besprechung der Frage nach der Entstehung der Mineralien.

Dieses Problem indessen kann für eine Mineralart allein nicht gelöst werden. Jedes Individuum steht in genetischer Beziehung zu anderen, ist ein Teil einer Gesamtheit, die erst als Ganzes betrachtet die Bildung verstehen läßt. Es ist die Lehre von den Mineralgesellschaften oder die Minerocoenologie, die darüber Aufschluß gibt. Die Entstehungsweisen und Assoziationen von gleichzeitig gebildeten Mineralien (die Paragenesen) werden darin besprochen, die besonderen Vorkommnisse oder Lagerstätten, wie der Mineraloge sagt, registriert und klassifiziert, wobei eine in diesem Buche noch nicht durchgeführte Trennung in allgemeinen und speziellen Teil ebenfalls möglich ist.

Unser I. Teil ist der „allgemeinen Mineralogie im engeren Sinne“ gewidmet. Nun tritt die weitaus größte Zahl der Mineralien im sogenannten kristallisierten Zustande auf. Es sind Kristalle. Daneben gibt es eine bedeutend geringere Zahl von Mineralien, die man amorph nennt.

An der Erforschung des kristallisierten Aggregatzustandes haben daher die Mineralogen von jeher regen Anteil genommen. Jeder, der in das Lehrgebiet der eigentlichen Mineralogie eindringen will, muß sich zunächst mit der Frage über das Wesen kristalliner Substanz auseinandersetzen. So wird zwangsläufig ein großer Teil der allgemeinen Mineralogie geometrische Kristallographie, Kristallphysik und Kristallchemie.

Es ergibt sich daher für die allgemeine Mineralogie folgende, dem Umfange nach ungleichwertige Zweiteilung:

I. Allgemeine Lehre von den kristallisierten Mineralien
bezw. Lehre von den Kristallen überhaupt.

A. Geometrische Kristallographie, Symmetrie- und Formenlehre.

B. Kristallphysik.

C. Kristallchemie.

II. Allgemeine Lehre von den sogenannten amorphen Mineralien.

Dadurch, daß in beiden Hauptkapiteln zur Erläuterung Einzelbeispiele herangezogen werden, wird der speziellen Mineralkenntnis vorgearbeitet. Auch derjenige, der nur die allgemeine Mineralogie studieren will, muß ja einzelne wichtige Mineralien kennen, die ihm als Typen für bestimmte Erscheinungen dienen.

I. Allgemeine Lehre von den Kristallen

A. Geometrische Kristallographie

I. Definition des Begriffes Kristall. Das Grundgesetz der Kristallographie

1. Phaenomenologische Beobachtungen

a) Homogenität und Anisotropie, die Kennzeichen des kristallisierten Zustandes

Als Mineralien kommt den Kristallen in physikalischem und chemischem Sinne die Eigenschaft der Homogenität zu. Aber auch die Gase und Flüssigkeiten stellen in diesem Sinne homogene Zustände der Materie dar, und wir werden uns fragen müssen, wodurch sich der kristallisierte Zustand von ihnen unterscheidet. Der Chemiker nennt alle drei Zustände Aggregatzustände; er bezeichnet allgemein irgendeine homogene Zustandsform der Materie als Phase.

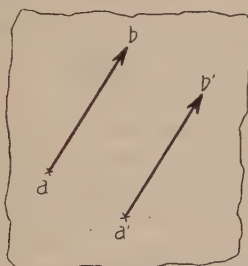


Fig. 1. Kontinuierlich homogene Phasen verhalten sich in parallelen Richtungen gleich.

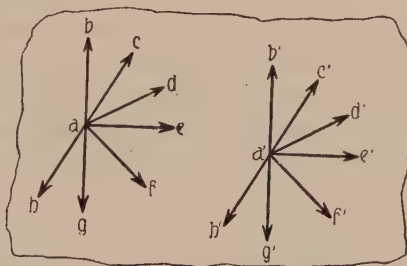


Fig. 2. Das physikalisch-chemische Verhalten ist von der Richtung unabhängig (isotrop) oder von der Richtung abhängig (anisotrop).

Wir beschränken uns zunächst auf das, was aus makroskopischer und mikroskopischer Betrachtung direkt ersichtlich ist. Für diese Betrachtungsweisen scheint uns die Materie ein Kontinuum darzustellen, das heißt: der Raum scheint gleichmäßig und vollständig von Materie erfüllt zu sein.

Schreiten wir von irgendeinem Punkt einer homogenen Phase in einer bestimmten Richtung (ab Figur 1) vorwärts, so werden wir in dieser Richtung ein bestimmtes chemisches und physikalisches Verhalten feststellen können. Homogen ist der Körper nur dann, wenn beim Fortschreiten in dieser Richtung immer die gleichen Verhältnisse wahrgenommen werden, und ein gleiches Verhalten gefunden wird, wenn wir

von einem anderen Punkte der gleichen Phase in der gleichen Richtung fortschreiten (z. B. $a'b'$ Figur 1).

Untersuchen wir nun irgendein physikalisch-chemisches Verhalten in einer zur ersten Richtung beliebig geneigten Richtung (Fig. 2). Dann sind unter Wahrung des Begriffes der Homogenität zwei Fälle denkbar:

1. Wir finden, daß das physikalisch-chemische Verhalten in allen Richtungen das gleiche ist, daß also beispielsweise die Richtungen ac , ad , ae , af , ag , ah in keiner Beziehung von der Richtung ab unterscheidbar sind (Fig. 2). Einen derartigen Zustand oder eine derartige Phase nennen wir nicht nur homogen, sondern gleichzeitig noch isotrop.

2. Wir können aber auch finden, daß das physikalisch-chemische Verhalten von der Richtung, in der wir fortschreiten, abhängig ist. Im gegebenen Beispiel also, daß in Richtung ad oder ac usw. andere Verhältnisse wahrnehmbar sind als in Richtung ab . Selbstverständlich werden wir auch in diesem Falle, infolge der Grundvoraussetzung der Homogenität, in parallelen Richtungen wieder ein gleiches Verhalten beobachten müssen. Dieses unterscheidet sich in Richtung ac von dem der Richtung $a'c'$ in keiner Weise. Jeder Ausgangspunkt führt für gleiche Richtungen zu gleichen Resultaten. Die physikalischen Eigenschaften sind von der Richtung und nur von der Richtung abhängig. Ein derartiger Zustand, beziehungsweise eine derartige Phase, wird als homogen und anisotrop bezeichnet.

Die Phase bleibt als Ganzes anisotrop, wenn es sich herausstellt, daß in einzelnen, aber nicht in allen Richtungen unter sich gleiches Verhalten wahrgenommen werden kann. Man nennt dann die sich in jeder Beziehung gleichverhaltenden Richtungen einander gleichwertig. In isotropen Körpern sind somit alle Richtungen einander gleichwertig, in anisotropen keine oder jeweilen nur einzelne untereinander. Besitzt ein Körper anisotropes Verhalten für bestimmte Eigenschaften, während sich für andere eine, an sich mögliche Abhängigkeit von der Richtung nicht feststellen läßt, so wird die Richtungsverschiedenheit, d. h. die Anisotropie die Grundeigenschaft darstellen, die Isotropie eine Spezialerscheinung sein. Als wirklich isotrop dürfen nur diejenigen homogenen Körper gelten, bei denen keinerlei Richtungsunterschiede wahrnehmbar sind.

Die Untersuchungen zeigen nun, daß in diesem Sinne die gasförmigen und flüssigen Phasen isotrop, die kristallisierten Phasen anisotrop sind.

Die Kristalle sind somit homogene, anisotrope Körper. Die Homogenität bedeutet, daß gleiche und gleichorientierte Teile keinerlei Unterschiede in physikalischer und chemischer Hinsicht aufweisen; die Anisotropie besagt, daß gewisse Eigenschaften von der Richtung abhängig sind.

Untersuchen wir daher Kristalle, so müssen wir bei allen Eigenschaften, die zur Beurteilung ein Richtungselement zulassen, die Richtung, in der wir untersuchen, angeben. Wir können dann als Maß des Verhaltens der Richtung einen bestimmten

Wert, eine bestimmte Größe zuschreiben. Nun handelt ein ganzer Zweig der Mathematik von solchen Größen, die sich nicht nur durch den absoluten Betrag, sondern auch die Richtung voneinander unterscheiden, mit welchen also nur unter steter Rücksichtnahme auf die Richtung gerechnet werden darf. Derartige gerichtete Größen bezeichnet man als Vektoren, und es ist die Vektoranalysis, die einfache Rechnungsregeln für diesen Fall angibt. Manche Probleme der Kristallographie lassen sich unter Anwendung ihrer Darstellungsmethoden in eine sehr einfache Form bringen, und wenn es auch immer möglich ist, auf gewöhnlich analytisch-geometrischem Wege Lösungen für bestimmte Aufgaben zu finden, wird die Vertrautheit mit der Vektoranalysis bei intensiverem Eindringen in manche Zweige unserer Wissenschaft von unschätzbarem Werte sein. Naturgemäß kann es sich im Rahmen dieses Buches nur darum handeln, an einigen einfachen Beispielen mit den Grundlagen bekannt zu werden. Es ist allgemein üblich, einen Vektor mit einem deutschen Buchstaben zu bezeichnen, und es soll auch hier, sofern vektoranalytisch gerechnet wird, von dieser Regel nicht

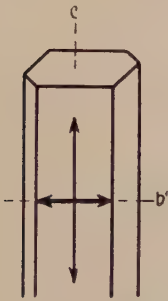


Fig. 3. Kristallform des Disthens (Al_2SiO_5). Auf der Breitseite in Richtung c geringere Härte als in Richtung b .



Fig. 4. Die Wärme pflanzt sich in verschiedener Richtung verschieden rasch fort. Die Isotherme (Kurve gleichen Wärmegrades) ist eine Ellipse. (Z. B. Spaltblatt von Gips.)

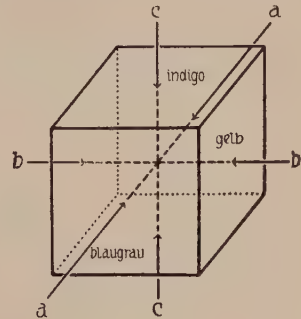


Fig. 5. Beim Durchblick durch den Cordieritwürfel in Richtung aa nimmt man eine blaugraue, in Richtung bb eine gelbe, in Richtung cc eine indigoblaue Farbe wahr.

abgewichen werden. Es bedeuten also $a, b, c, d \dots$ zu bestimmten Richtungen gehörige Größen. Die absoluten Größen für sich werden als $|a|, |b|, |c|, |d| \dots$ bezeichnet. Die Eigenschaften der Kristalle sind nun im allgemeinen solche, daß zu verschiedenen a, b, c, d auch verschiedene $|a|, |b|, |c|, |d|$ gehören. Einfacher ausgedrückt: die Kristalle sind durch vektoriell verschiedenes Verhalten ausgezeichnet.

Es wird gut sein, an ein paar Beispielen diese dem kristallisierten Zustande eigentümliche Anisotropie näher kennen zu lernen, bevor wir den Ursachen dieser Richtungsverschiedenheiten nachzugehen trachten.

a) Disthenkristalle, von der chemischen Zusammensetzung Al_2SiO_5 , treten in Form breiter Stengel auf, wie etwa die Fig. 3 zeigt. Versuchen wir, auf der Breitseite der Stengel in Richtung der Längserstreckung (Richtung c) den Kristall mit einer Stahlnadel zu ritzen, so erweist sich dies als leicht möglich. In der Richtung senkrecht dazu (Richtung b') stellt hingegen der Kristall dem Eindringen der Stahlnadel einen viel größeren Widerstand entgegen. Ein Ritzen ist kaum möglich. Der Mineraloge nennt den Widerstand, den ein Mineral dem Eindringen einer in bestimmter Richtung bewegten, scharfen Spitze entgegenstellt, die Härte in der betreffenden Richtung. Die Härte der Kristalle ist also eine Funktion der Richtung.

b) Wenn wir auf einer durch Spaltung leicht erzeugbaren Platte eines Gipskristalles ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in irgendeinem Punkt ein Wärmezentrum einwirken lassen, so finden wir, daß von diesem Punkte aus die Wärme in verschiedenen Richtungen verschieden rasch fortgeleitet wird. Nach einer bestimmten Zeit liegen die Punkte gleicher Temperatur auf einer um das Wärmezentrum konstruierten Ellipse (nicht Kreis), wie es Fig. 4 zeigt. Das Wärmeleitvermögen ist somit von der Richtung abhängig.

c) Schneiden wir aus dem Mineral Cordierit (einem eisenhaltigen Magnesiumalumosilikat) in ganz bestimmter Orientierung einen Würfel heraus, so nehmen wir beim Durchblick in der aa -Richtung (Fig. 5) eine blaugraue, in der bb -Richtung eine gelbe,

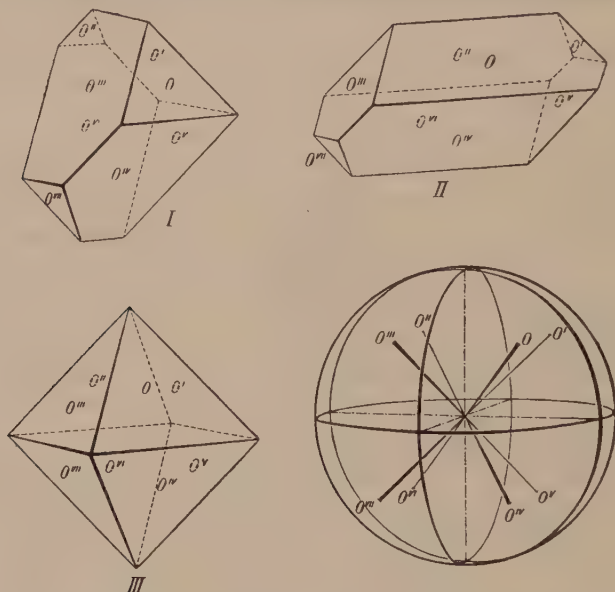


Fig. 6. Natürlich vorkommende Kristalle der Verbindung $[\text{Al}_2\text{O}_4]\text{Mg}$. I und II: Verzerrungen. III: Idealgestalt. — Polfigur.

in der cc -Richtung eine indigoblaue Farbe wahr. Die verschiedenen Farben kommen durch verschiedenes Absorptionsvermögen für die Lichtstrahlen zustande. Das Absorptionsvermögen ist daher ebenfalls eine von der Richtung abhängige Eigenschaft kristallisierter Substanzen.

Wir werden in der Kristallphysik viele Eigenschaften kennen lernen, die von der Richtung abhängig sind.

b) Die natürliche Flächenbegrenzung der Kristalle. Das Gesetz der Winkelkonstanz

Eine mit der Anisotropie im Zusammenhang stehende Eigenschaft, die der kristallisierten Materie zukommt, bedarf indessen bereits hier besonderer Erwähnung, ist es doch gerade sie, die im populären Sinne den Kristallbegriff verständlich macht. Charakteristisch für Kristalle, die sich frei und relativ langsam bilden konnten oder bilden

können, ist die äußere, ebenflächige Umgrenzung, die polyedrische Gestalt. Bereits im Jahre 1669 konnte *Nicolaus Steno* an Beispielen feststellen, daß diese Flächenbegrenzung kein Zufallsprodukt darstellt, sondern gewissen Gesetzen gehorcht, nachdem schon *Conrad Geßner* (1516—1565) und *Joh. Kepler* auf die charakteristischen Winkelverhältnisse aufmerksam gemacht hatten. Vorher hatte man die Kristalle als zufällige Naturspiele angesehen. Das ist nicht verwunderlich, denn in der Natur sind kaum je zwei Kristalle in Hinsicht auf die Gesamtgröße und die Größe der einzelnen Flächen einander gleich; jedes Individuum trägt besondere, nur ihm eigene Züge. *Steno* gelang es nun darzutun, daß öfters in der äußeren Gestalt scheinbar sehr verschiedene, jedoch physikalisch-chemisch sich gleichverhaltende Kristalle von Flächen begrenzt sind, die gleiche Winkel miteinander bilden. Stellen wir derartige Kristalle so auf, daß die einander entsprechenden Flächen eines korrespondierenden Winkels parallel verlaufen, so hat jede Fläche des einen Individuums eine entsprechende parallele Fläche am anderen Individuum.

Die Fig. 6 stellt drei natürlich vorkommende Kristalle der chemischen Verbindung $[\text{Al}_2\text{O}_3]\text{Mg}$ dar. Folgende Tabelle gibt die Messungen an den Individuen I, II und III wieder. Man erkennt, wie die praktisch gleichen Winkel sich an den drei Individuen wiederholen. Die kleinen Abweichungen geben zugleich ein Bild über die Genauigkeit der Messungen und des Gesetzes der Winkelkonstanz. Daß sich an ein und demselben Individuum die Winkel mehrfach wiederholen, beruht auf später zu erwähnenden Symmetrieeigenschaften.

	OO^{II}	$O^{\text{I}}O^{\text{III}}$	OO^{VII}	$O^{\text{III}}O^{\text{IV}}$	$O^{\text{I}}O^{\text{IV}}$	OO^{V}
I	$109^\circ 24'$	$109^\circ 27'$	$109^\circ 28'$	$109^\circ 22'$	$109^\circ 27'$	$109^\circ 29'$
II	$109^\circ 34'$	$109^\circ 29'$	$109^\circ 24\frac{1}{2}'$	$109^\circ 39'$	$109^\circ 28'$	$109^\circ 24'$
III	$109^\circ 34'$	$109^\circ 29\frac{1}{2}'$	$109^\circ 26'$	$109^\circ 37'$	$109^\circ 26'$	$109^\circ 28'$
	$O^{\text{IV}}O^{\text{VI}}$	$O^{\text{V}}O^{\text{VII}}$	$O^{\text{I}}O^{\text{VI}}$	$O^{\text{II}}O^{\text{V}}$	$O^{\text{II}}O^{\text{VII}}$	$O^{\text{III}}O^{\text{VI}}$
I	$109^\circ 28'$	$109^\circ 25'$	$109^\circ 27'$	$109^\circ 25'$	$109^\circ 31'$	$109^\circ 31'$
II	$109^\circ 26\frac{1}{2}'$	$109^\circ 29'$	$109^\circ 27'$	$109^\circ 29\frac{1}{2}'$	$109^\circ 23'$	$109^\circ 27'$
III	$109^\circ 17'$	$109^\circ 24'$	$109^\circ 28'$	$109^\circ 26'$	$109^\circ 28'$	$109^\circ 28'$
	OO^{IV}	$O^{\text{III}}O^{\text{VII}}$	OO^{I}	$O^{\text{IV}}O^{\text{V}}$	OO^{III}	$O^{\text{IV}}O^{\text{VII}}$
I	$70^\circ 32'$	$70^\circ 34'$	$70^\circ 30'$	$70^\circ 35'$	$70^\circ 29'$	$70^\circ 28'$
II	$70^\circ 29'$	$70^\circ 30'$	$70^\circ 31'$	$70^\circ 19\frac{1}{2}'$	$70^\circ 25\frac{1}{2}'$	$70^\circ 36'$
III	$70^\circ 38'$	$70^\circ 36\frac{1}{2}'$	$70^\circ 32'$	$70^\circ 26'$	$70^\circ 35'$	$70^\circ 37'$
	$O^{\text{II}}O^{\text{VI}}$	$O^{\text{I}}O^{\text{V}}$	$O^{\text{VI}}O^{\text{VII}}$	$O^{\text{II}}O^{\text{III}}$	$O^{\text{V}}O^{\text{VI}}$	$O^{\text{I}}O^{\text{II}}$
I	$70^\circ 35'$	$70^\circ 33'$	$70^\circ 33'$	$70^\circ 36'$	$70^\circ 31'$	$70^\circ 30'$
II	$70^\circ 21'$	$70^\circ 33'$	$70^\circ 38\frac{1}{2}'$	$70^\circ 31'$	$70^\circ 42'$	$70^\circ 32\frac{1}{2}'$
III	$70^\circ 29'$	$70^\circ 30'$	$70^\circ 34'$	$70^\circ 31'$	$70^\circ 31'$	$70^\circ 27'$

Das Auffinden dieser Tatsache zeigte, daß die Lage der begrenzenden Flächen keine zufällige ist, es wiederholen sich ja bei der gleichen, jedoch örtlich und zeitlich verschieden entstandenen Substanz die gleichen

Flächenlagen. Charakterisieren wir die Flächen durch die auf ihnen senkrecht stehenden Richtungen, die Flächennormalen, so ergibt sich, daß es für ein und dieselbe Substanz ganz bestimmte Winkel miteinander bildende Richtungen gibt, die als Normalen zu natürlichen Kristallbegrenzungsflächen ausgezeichnet sind. Die Kristallgestalt ist daher ein weiteres Beispiel für die den Kristallen zukommende gesetzmäßige Anisotropie. Dieser Zusammenhang zwischen der Kristallgestalt und dem Grundgesetz des kristallisierten Zustandes (Homogenität und Anisotropie) geht auch aus folgender Überlegung hervor.

Wie jeder Kristallisationsversuch zeigt, hat der Kristall seine Gestalt durch Wachstum erlangt. Es erfolgt nun offenbar die Anlagerung von Substanz nicht nach allen Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit. Denn würde sie in jeder Richtung gleichmäßig und gleichförmig

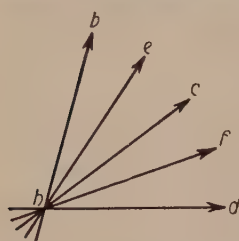


Fig. 7. Verschiedenenicht parallele Richtungen.

sein, so entstünde ja ein kugelförmiges Gebilde. Die einfach begrenzte, polyedrische Gestalt resultiert, wenn nicht alle möglichen Neigungen Grenzflächen bleiben und der Stoffansatz in verschiedenen Richtungen mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt. Und es scheint wenigstens unter den gewöhnlichen Entstehungsbedingungen, als ob diese Wachstumsgeschwindigkeiten diskontinuierliche Funktionen des Richtungswinkels darstellen. Diskontinuierlich bedeutet: wenn in Richtung hb und hc der Figur 7 zwei verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten vorhanden sind, so braucht im allgemeinen in der dazwischen gelegenen Richtung he die Wachstumsgeschwindigkeit keinen mittleren Wert zwischen der von hb und der von hc zu besitzen; sie kann viel größer (vielleicht unendlich groß) oder viel kleiner als eine der beiden anderen sein.

Eine später anzustellende Untersuchung wird uns zeigen, daß sich die Normalen auf den einen Kristall schließlich begrenzenden Flächen als Richtungen minimaler Wachstumsgeschwindigkeiten erweisen.

Das von *Steno* gefundene sogenannte „Gesetz der Winkelkonstanz“ deutet daher an, daß Substanzen mit gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichem spezifischem Gewicht unter gleichen Bedingungen gleiche Richtungen der minimalen Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen und infolgedessen von Flächen begrenzt sind, die ihrerseits gleiche Winkel miteinander einschließen¹⁾.

Die gesetzmäßige polyedrische Umgrenzung der freigewachsenen Kristalle ist eine so markante Eigenschaft, daß man zeitweilig den

¹⁾ Eine leichte Einschränkung ist gegeben durch die Erscheinung der später zu besprechenden Enantiomorphie.

Begriff Kristall auf derartige, von natürlichen Flächen umgrenzte Individuen beschränkte. Nun kann aber die freie Gestaltentwicklung durch äußere Einflüsse mehr oder weniger vollständig behindert werden, ohne daß natürlich die Phase als solche ihren anisotropen Charakter verliert. Da die Kristalle homogen sind, zeigt auch jedes Bruchstück eines ebenflächig begrenzten Kristalles das gleiche anisotrope physikalisch-chemische Verhalten wie der Gesamtkristall.

Eine derartige Beschränkung des Begriffes Kristall erscheint daher unzuweckmäßig, auch wenn man für nicht polyedrisch begrenzte Teile den Begriff kristallinisch einführen wollte. Die freie Formentwicklung ist nur das Resultat einer der anisotropen Eigenschaften, ein Resultat, das unter bestimmten Umständen, eben denen des ungehinderten Wachstums, notwendigerweise eintreten muß. Das Wesen

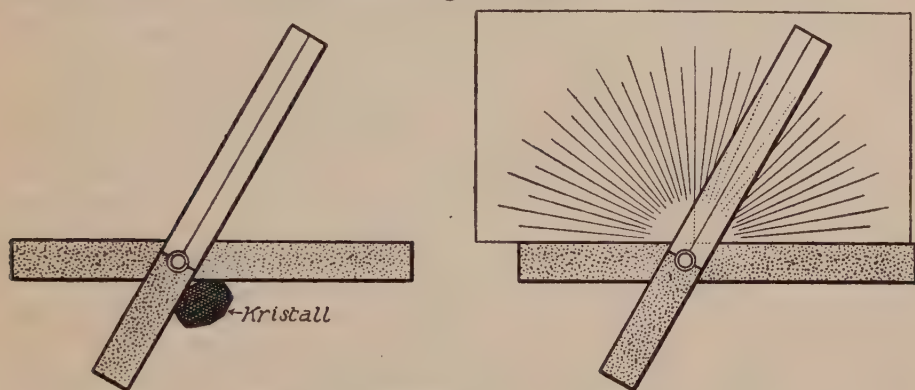


Fig. 8. Anlegegoniometer (nach Penfield).

des Kristalles oder des kristallisierten Zustandes selbst ist aber die Anisotropie und Homogenität im allgemeinen. Dadurch unterscheidet sich der Kristall von Gasen und gewöhnlichen Flüssigkeiten¹⁾.

Das Grundgesetz der Kristallographie sagt aus, daß die Kristalle homogene und anisotrope Körper seien, und das Gesetz der Winkelkonstanz ist nur eine der am leichtesten zu erkennenden Folgen dieses Grundgesetzes.

c) Die Winkelmessung. Die Idealgestalt

Das Gesetz von *Steno* hat durch *Romé de l'Isle* und später durch alle Kristallographen eine vielfache Nachprüfung erfahren.

Instrumente, die zur Messung des Winkels dienen, den zwei Flächen miteinander bilden, heißen Goniometer.

Die einfachste Form ist das von *Carangeau* 1783 erfundene Anlegegoniometer (siehe Fig. 8). Es besteht im wesentlichen aus zwei Schienen, von denen die eine um

¹⁾ Ausgenommen müssen nur die sogenannten „flüssigen Kristalle“ werden, von denen hier, weil sie in der Mineralwelt keine Rolle spielen, nicht die Rede sein soll.

die andere drehbar ist, und aus einem in 180° eingeteilten, halbkreisförmigen Transporteur. Man paßt den Winkel, den die Schienen miteinander bilden, vollkommen dem Flächenwinkel an, der in einer Ebene senkrecht zur gemeinsamen Schnittkante gemessen wird, und bestimmt seine Größe mit Hilfe des Transporteurs.

Den inneren Winkel, den die Schienen miteinander einschließen, den Winkel α der Fig. 9, bezeichnet man als inneren Flächenwinkel. Der äußere Flächenwinkel ist $180 - \alpha$, also das Supplement zu α . Er ist, wie die Fig. 9 zeigt (Viereck mit zwei rechten Winkeln), gleich dem Winkel der Flächennormalen zueinander (Normalenwinkel). Es ist üblich geworden, diesen letzteren Winkel jeweiligen anzugeben, so daß auch alle Daten in diesem Buche Normalenwinkel bzw. äußere Flächenwinkel darstellen.

Meist besitzt der Transporteur eine doppelte Einteilung (von links nach rechts und von rechts nach links), so daß innerer Winkel und Supplement (Normalenwinkel) direkt abgelesen werden können. Die Genauigkeit der Meßmethode mit dem Anlegegoniometer übersteigt nicht einen halben Grad. Zur Erreichung einer solchen Genauigkeit sind schon relativ große und ganz ebenflächig begrenzte Kristalle notwendig.

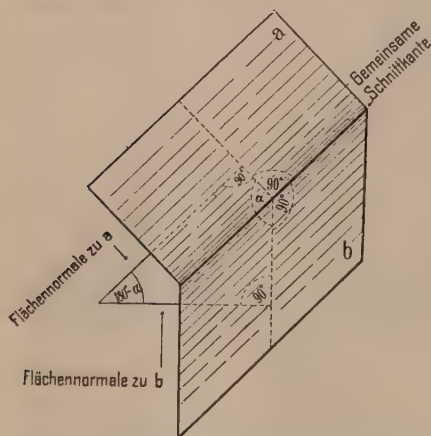


Fig. 9. Innerer Flächenwinkel u. Normalenwinkel.

Man kann natürlich auch den Winkel zweier Flächen messen, die sich am Kristall nicht in einer Kante schneiden, muß aber auch dann das Goniometer so anlegen, daß es senkrecht auf der Schnittlinie steht, die bei einer Ausdehnung der Flächen zwischen diesen auftreten würde.

Ein weit größeres Anwendungsgebiet kommt den Reflexgoniometern zu. Das Prinzip ist folgendes. Man stellt durch Zentrierung und Justierung die wirkliche oder gedachte Schnittkante der Flächen, deren Winkel man messen will, senkrecht auf eine in 360° eingeteilte Kreisscheibe, die einer

festen Marke gegenüber zentrisch drehbar ist. Man stellt zuerst die eine Fläche parallel einer bestimmten Richtung und dreht dann, bis die andere Fläche genau dieselbe Lage annimmt. Der Drehwinkel ist dem Flächenwinkel gleich. Zur Feststellung wirklich paralleler Lagen benutzt man das Prinzip der Reflexion eines Lichtstrahles an einer ebenen Fläche. Es ist hierbei der Einfallswinkel immer gleich dem Ausfallswinkel.

Ein die Richtung unveränderlich beibehaltender Lichtstrahl wird in einer bestimmten Richtung nur bei ein und derselben Lage der Fläche reflektiert. Hat man diese Reflexionsrichtung bei der ersten Fläche in die Mitte des Gesichtsfeldes eines Fernrohres gebracht, so wird für die zweite Fläche dies nur zutreffen, wenn sie durch die Drehung genau in die ursprüngliche Lage der ersten Fläche gebracht worden ist. Ist der Winkel zwischen ein- und ausfallendem Strahl (Lichtquelle—Kristallfläche und Kristallfläche—Fernrohr) α , so muß die Flächennormale diesen Winkel halbieren. Man bekommt somit den Reflex der zweiten Fläche in die Gesichtsfeldmitte des Fernrohres, sobald der Normalen auf die zweite Fläche diese Lage (die früher die Normale auf der ersten Fläche einnahm) zukommt.

Der gemessene Drehwinkel ist der Normalenwinkel. Besondere Zentrier- und Justiereinrichtungen gestatten, die Kanten im Schnittpunkt der Achse des Beleuchtungs-(Kollimator-)rohres und des Fernrohres senkrecht auf die Ebene dieser beiden Richtungen zu stellen. Es lassen sich dann immer alle Winkel ohne

Neuaufkittung des Kristalles messen, die von Flächen gebildet werden, welche dieser Kante parallel gehen. Ein Goniometer dieser speziell beschriebenen Art heißt einkreisiges Reflexgoniometer. (Siehe Fig. 10.) Wollaston hat 1809 einen ersten Typus konstruiert (vertikaler Kreis, jetzt meist horizontaler Kreis).

Mehrkreisige, nach dem Prinzip der Theodolithe konstruierte Reflexgoniometer beginnen nach und nach die einkreisigen zu verdrängen. Denken wir uns einen Kristall in bestimmter Position fixiert. Dann bilden die vor einem Punkt im Innern ausgehenden Flächennormalen eine gewisse Figur (siehe z. B. Fig. 6), die über alle vorhandenen Flächenwinkel eindeutig Auskunft gibt. Die Kenntnis der gegenseitigen Lage der Durchstoßpunkte (Pole) der Flächennormalen auf einer um den Punkt konstruierten Kugel tut denselben Dienst. Ein in Längs- und Breitenkreise eingeteiltes Netz kann wie bei der Erdkugel zur Fixierung der Punktlage dienen. Zwei Winkel ρ und φ von einem bekannten Pol und Nullmeridian aus genügen zur

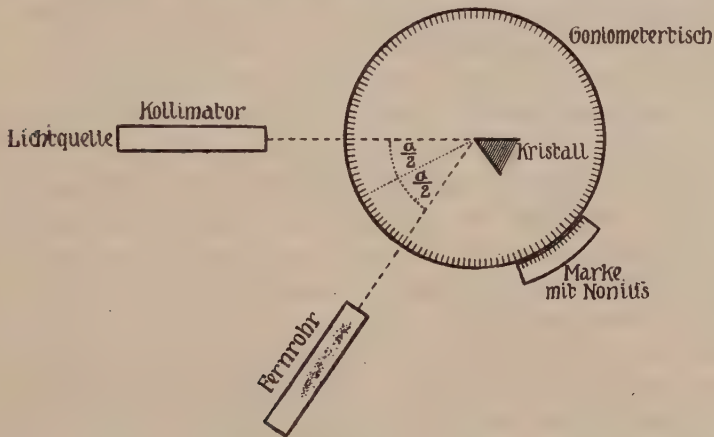


Fig. 10. Prinzip der Winkelmessung mit einkreisigem Reflexgoniometer.

Ortsbestimmung: Wie Fig. 10 zeigt, lassen sich, sofern Kollimator und Fernrohr vollkommen drehbar sind, mittels des Reflexionsprinzips die Flächennormalen auffinden. Sorgt man nun dafür, daß alle dazu notwendigen Drehungen (um Länge und Breite) an Skalen abgelesen werden können, so läßt sich die Flächennormalenfigur, bzw. die Polfigur konstruieren und lassen sich die Winkel daraus berechnen.

Untersuchungen, die mit Hilfe der verschiedenen Goniometer ausgeführt wurden, zeigten nun, daß die Kristalle ein und derselben Substanz zwar nicht immer von lauter gleichen (d. h. innerhalb nur sehr geringer Grenzen etwas variablen) Flächenlagen begrenzt sind, daß aber im allgemeinen für jede physikalisch-chemisch definierte Kristallart nur eine sehr beschränkte Zahl von ganz bestimmte Winkel miteinander bildenden Richtungen existiert, die Normalen zu gewöhnlichen Wachstumsflächen sein können. Die Winkel, welche diese ausgezeichneten Richtungen miteinander bilden, sind das kristallographische Charakteristikum für die betreffenden Kristallarten, woraus ohne weiteres die große Bedeutung ersichtlich ist, die den Winkelmessungen für die Kristallographie zukommt.

Durch die Entdeckung von *Steno* wird somit die Beschreibung der Kristallgestalten, die Kristallmorphologie, vereinfacht. Indem man diejenige Eigenschaft auffand, die einer Reihe von Individuen, die sich im übrigen in Größe und Flächenausdehnung wesentlich unterscheiden können, gemeinsam ist, gelingt es, eine erste Sichtung vorzunehmen. Man sieht nämlich bei der Darstellung der äußeren morphologischen Verhältnisse zunächst von der Ausdehnung und Größe der Flächen ab und konstruiert für alle Individuen mit gleicher Flächennormalenfigur ein und dieselbe Idealgestalt. So sind die Kristalle der Fig. 6 I, II, so variabel auch ihr äußeres Aussehen, ihre Tracht, sich uns darbietet, dadurch ausgezeichnet, daß entsprechende Flächen gleiche Winkel miteinander bilden, die Flächennormalenfiguren sich gleich sind. Indem das verschiedene Aussehen zunächst als etwas Untergeordnetes, Zufälliges in Rechnung gestellt wird, heben wir das Gemeinsame in den Winkelverhältnissen hervor, indem wir eine für alle Individuen gültige Idealfigur, Fig. 6, III, zeichnen, der die gleichen Flächenlagen zukommen. Diese Gestalt können wir uns auf folgende Weise zustande gekommen denken. Wir errichten von einem Punkte aus in bestimmter perspektivischer Darstellung alle Flächennormalen unter den ihnen zukommenden Winkeln. Die Entfernung vom Ursprungspunkte aus bis zum Schnittpunkte der Normalen mit der Fläche nennen wir die Zentralsdistanz der betreffenden Fläche. Wir geben nun allen Flächen, deren Normalenrichtungen sich in jeder Beziehung physikalisch-chemisch gleich verhalten, die z. B. auch in den Verhältnissen des Glanzes und der Beschaffenheit miteinander übereinstimmen, gleiche Zentralsdistanz.

In dem durch Fig. 6 III dargestellten Beispiel haben alle Flächen gleiche Zentralsdistanz bekommen, da alle 8 Flächennormalenrichtungen unter sich gleichwertig sind.

Wir werden es im folgenden immer nur mit derartigen Idealgestalten, Kristallmodellen, zu tun haben. Es ist üblich geworden, die natürlichen, oft äußerlich von der Idealgestalt scheinbar stark abweichenden (siehe Figur 6 I, II) Ausbildungen der Kristalle Verzerrungen zu nennen. Wir wissen nun, daß in den Winkelverhältnissen keinerlei Unterschied gegenüber den modellartigen Darstellungen vorhanden ist.

14. Der Kristall in Rücksicht auf die diskontinuierliche Struktur der Materie

Zurückführung des Grundgesetzes der Kristallographie auf die Raumbitterstruktur

Heute dürfen wir die diskontinuierliche Struktur der Materie als Erfahrungstatsache ansehen. Nach ihr ist in einem makroskopisch oder mikroskopisch homogen erscheinenden Körper die Masse nicht gleich-

mäßig im Raume verteilt, sondern in vielen einzelnen Stellen, den Massenteilchen, lokalisiert. Die Zentren dieser Massenteilchen besitzen in einem bestimmten Zeitmoment gewisse Abstände voneinander.

Das Atom ist der Typus eines derartigen Massenteilchens, man spricht daher auch von einer atomistischen Struktur der Materie. Die Atome können zu höheren Aggregathaufen oder Systemen, den Molekülen, zusammentreten. Andererseits bestehen sie selbst aus Elektronensystemen, und zwar nach der heutigen Auffassung aus einem die Masse vorwiegend repräsentierenden Kern von bestimmter positiver Ladung und einer Hüllregion kompensierender negativer Elektronen. Eine besondere Elektronenverteilung mit Überschußladungen kommt den als Ionen bezeichneten Atomen zu. Die Abstände der Atomzentren sind etwa von der Größenordnung 10^{-8} cm, das heißt,

$\frac{1}{100\,000\,000}$ cm. Das läßt es uns begreifen, daß sowohl für die makroskopische als auch für die mikroskopische Betrachtung derartige Diskontinuen als Kontinuen erscheinen (Scheinkontinuen).

Wir fragen uns nun, wie sich von diesem Standpunkte aus der Begriff Kristall (oder kristallisierter Zustand) darstellt, und ob wir vielleicht gerade mit Hilfe dieser Vorstellungen uns ein Bild davon machen können, warum die Kristalle ein von der Richtung gesetzmäßig abhängiges Verhalten aufweisen.

Es wird uns leicht verständlich sein, daß die physikalischen Eigenschaften von der Art der Verteilung der Atome und Elektronen abhängig sein müssen. Wenn wir, in einer bestimmten Richtung fortschreitend, nur wenig Massenteilchen treffen und die Anordnung der übrigen Massenteilchen um diese Richtung eine andere ist als um eine zweite, stärker mit Massenzentren besetzte Richtung, so werden wir von vornherein erwarten, daß auch das physikalische Verhalten in beiden Richtungen sich voneinander unterscheidet.

Nun ergibt eine einfache Überlegung, daß eine räumliche Anordnung diskreter Punkte oder Teilchen in lauter gleichen, von der Richtung unabhängigen Abständen unmöglich ist. Daraus wäre zu folgern, daß an und für sich eine diskontinuierlich struierte Materie ein anisotropes Verhalten aufweisen muß. Wir werden daher eher fragen, wie sich von diesem Standpunkte aus Isotropie und Homogenität des Gas- und Flüssigkeitszustandes erklären lassen.

Wir müssen annehmen, daß in diesen Fällen die Massenteilchen in vollkommen ungeordneter Weise im Raume sich vorfinden. Auch dann wird, wenn wir von einem bestimmten Punkte P aus (Fig. 11) in Richtung I oder II fortschreiten, die Zahl der längs einer bestimmten

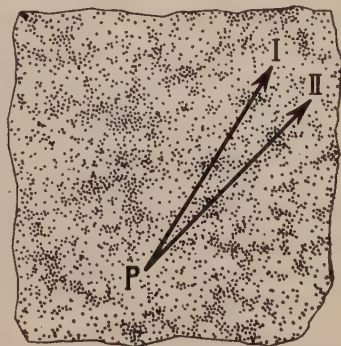


Fig. 11. Statistisch homogenes und isotropes, ungeordnetes Diskontinuum.

Strecke getroffenen Massenteilchen sowie die Anordnung der übrigen Massenteilchen um diese Strecke verschieden sein. Aber es ist uns infolge der Kleinheit der absoluten Entfernungen unmöglich, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln die Zustände zu erkennen, die auf einer nur wenige Atomabstände umfassenden Teilstrecke herrschen. Die Effekte, die wir studieren, sind Mittelwerte für Strecken von der Länge millionenfacher Atomabstände. Auf diese Erstreckungen hin ist infolge der Unordnung der tatsächliche Wechsel ein so vielfacher, daß die Mittelwerte auch für zwei verschiedene Richtungen sich praktisch gleich werden. Dazu kommt, daß sowohl im gasförmigen wie im flüssigen Zustande die Massenteilchen in ständiger Bewegung sind, daß das Bild der Verteilung von Augenblick zu Augenblick wechselt. Es kommen also in einem Zeitmoment auf der Strecke I Verhältnisse vor, die im nächsten Moment nahezu auf II verwirklicht sind usf. Das gewöhnliche isotrope Verhalten ergibt sich daher in beiden Fällen naturnotwendig als zeitlicher, räumlicher und zeitlich-räumlicher Mittelwert.

Die Isotropie ist eine statistische. Auch die Homogenität ist keine reelle; von ihr läßt sich ebenfalls nur in statistischem Sinne sprechen. Wir werden in keinem Zeitmomente zwei mathematische Punkte finden, um die herum die Anordnung der in diesem Zeitmomente fixiert gedachten Massenteilchen genau gleich ist. Andererseits ist aber in dem ungeordneten Massenteilchensystem kein Teil vor dem andern irgendwie ausgezeichnet, die Mittelwertbildungen werden hier wie dort gleich ausfallen. Vermögen jedoch unsere Untersuchungsmethoden Bereiche abzugrenzen, die eine geringe Zahl von Massenteilchen umfassen, so sind unregelmäßige Abweichungen von dem isotropen Mittelwert erkennbar. Das sind dann die von den Physikern Schwankungserscheinungen genannten Phaenomene.

Der Kristall zeigt nun, wie wir gesehen haben, bei äußerlicher Homogenität gesetzmäßige Anisotropie. Statt der die anisotropen Einzeleffekte im großen zerstörenden Unordnung muß vollkommene Ordnung herrschen, derart, daß die gleiche Massenverteilung sich um Punkte herum befindet, die sehr kleine Abstände voneinander haben. Eine solche, Diskontinuen zukommende Homogenität kann man als reelle bezeichnen. Schon *W. Barlow* definierte: Eine (reell) homogene Struktur ist eine solche, innerhalb welcher ein jeder Punkt, wenn wir die Struktur als unbegrenzt denken, eine unendlich große Anzahl ihm entsprechender anderer Punkte besitzt, deren Stellungen in der Struktur die gleichen sind.

Punkte, um welche die Anordnung der übrigen Punkte (beziehungsweise die Massenverteilung) genau gleich erscheint, ohne daß die Aus-

fürungen irgendwelcher Hilfsoperationen nötig sind¹⁾), nennen wir identisch. Ob wir den einen oder den andern der identischen Punkte eines Diskontinuums betrachten, läßt sich unmöglich entscheiden.

Derartige identische Punkte müssen, das liegt im Wesen des Diskontinuums, gewisse Abstände voneinander besitzen. Das Diskontinuum selbst ist als unendlich ausgedehnt in Rechnung zu stellen, damit wir von den durch die Grenzflächen bedingten Erscheinungen zunächst absehen können. Es ist das durchaus zulässig, da ja schon ein kleiner, 1 mm³ großer Kristall Kantenlängen von ca. 10000000 kleinsten Atomabständen besitzt — eine Zahl, die hinreichend groß erscheint, um diese vereinfachte Annahme vorläufig zu gestatten.

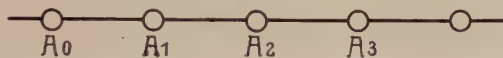


Fig. 12. Reell homogenes, eindimensionales Diskontinuum (Punktreihe).

A_0 (Fig. 12) sei irgendein Punkt eines derartigen reell homogenen Diskontinuums. Er kann Sitz des Schwerpunktes eines Massenteilchens, sagen wir eines Atomes sein. In A_1 sei ein mit A_0 identischer Punkt. Ist dieser zweite Punkt mit dem ersten tatsächlich identisch, so muß er auch in gleicher Weise von identischen Punkten umgeben sein wie

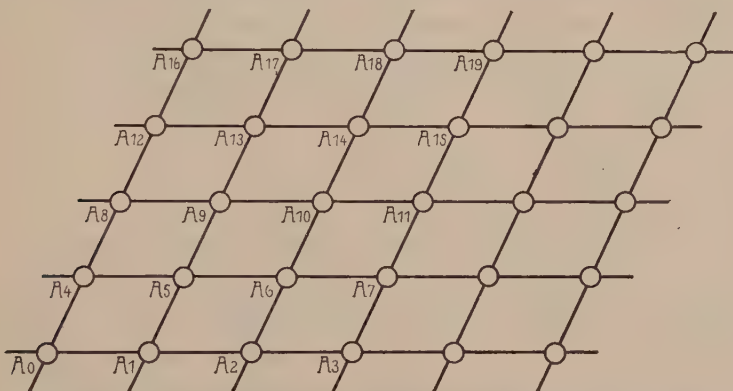


Fig. 13. Zweidimensionales, homogenes Diskontinuum (Netzebene).

A_0 , das heißt, wir müssen in der Richtung $A_0 A_1$ im Abstände $A_1 A_2 = A_0 A_1$ einen weiteren identischen A -Punkt vorfinden, nämlich A_2 . Dieser verlangt wieder den mit A_0, A_1, A_2 identischen Punkt A_3 usw. Die Anordnung setzt sich von selbst längs der Geraden nach beiden Seiten ins Unendliche fort. Die identischen Punkte folgen in gleichen Abständen aufeinander. Die Abstände heißen Identitätsabstände oder Perioden in dieser Richtung, die ganze Punktfolge wird Punktreihe genannt.

¹⁾ Die Punkte sind parallel gleich umgeben.

Ist die reelle Homogenität eine zweidimensionale (Fig. 13), so finden wir auch in irgendeiner zur Reihe $A_0 A_1 A_2 \dots$ geneigten Richtung in einem gewissen Abstände, der nicht dem auf der Linie $A_0 A_1$ gleich zu sein braucht, einen mit A_0 identischen Punkt, z. B. A_4 . Dann müssen aber notwendigerweise Punkte vorhanden sein, die zu $A_1 A_2 A_3 \dots$ genau so gelagert sind wie A_4 gegenüber A_0 ; denn andernfalls wäre die Anordnung um die Punktreihe $A_0 A_1 \dots$ eine unterschiedliche; reelle Homogenität mithin nicht vorhanden. Es muß also der zu A_1 gehörige Punkt A_5 in bezug auf A_1 dieselbe Entfernung haben wie A_4 von A_0 , ferner in bezug auf A_4 dieselbe Entfernung wie A_1 von A_0 ; mit anderen Worten: die Verbindungslinien $A_0 A_4$ und $A_1 A_5$ sowie $A_0 A_1$ und $A_4 A_5$

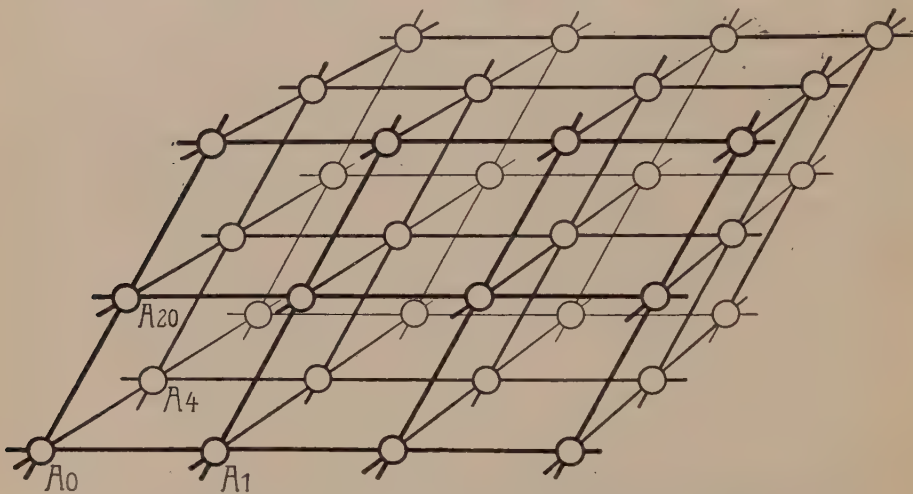


Fig. 14. Das Raumgitter. Reell homogenes, dreidimensionales Diskontinuum.

sind parallel. In gleicher Weise, wie die Punktreihe $A_0 A_1 \dots$ die Reihe $A_4 A_5 \dots$ erfordert, erheischt diese eine Reihe $A_8 A_9 \dots$ (Fig. 13), und diese wiederum die Reihe $A_{12} A_{13} \dots$ usw. Alle diese Punkte sind mit A_0 identisch. Aus der notwendigen Parallelität ihrer Verbindungslinien geht hervor, daß sie die Eckpunkte eines Netzsystems von Parallelogrammen bilden, das Netzgitter genannt wird. Die Ebene heißt Netzebene. Betrachten wir Fig. 13 näher, so sehen wir, daß in verschiedenen Richtungen die Identitätsabstände oder Perioden verschieden sind, daß sie aber in parallelen Richtungen einander gleich bleiben. So ist beispielsweise die Identitätsperiode in Richtung der Diagonalen $A_0 A_5$ durch die Abstände $A_0 A_5 = A_5 A_{10} = A_{10} A_{15}$ usw. gegeben, in Richtung $A_0 A_9$ durch $A_0 A_9 = A_9 A_{18}$ usw. Wir sehen auch, daß große und kleine Perioden miteinander abwechseln, insbesondere, daß, je geringer die Neigung einer Richtung zu einer nächsten, dicht besetzten Punktreihe ist, desto größer die Periode wird.

Die Identitätsperioden sind nicht kontinuierliche, sondern diskontinuierliche Funktionen der Richtungswinkel.

Ist, wie bei einem körperlich homogenen Gebilde, die Homogenität dreidimensional, so müssen mit den A -Punkten identische Punkte auch über und unter der gezeichneten Netzebene auftreten. Es wird leicht abzuleiten sein, daß die identischen Punkte dann angeordnet sind, wie es etwa Fig. 14 zeigt, das heißt, sie stellen Eckpunkte von gleich großen, parallel aneinander gereihten Parallelepipeden dar. Eine derartige Punktanordnung nennt man $\{$ Raumgitter oder Punktgitter. Wenn, wie wir stillschweigend vorausgesetzt haben, $A_0 A_1$, $A_0 A_4$ und $A_0 A_{20}$ die kürzesten Identitätsabstände sind, so ist das konstruktiv erhaltene System einander identischer Gitterpunkte ein vollständiges. Es gibt dann außer den Raumgitterpunkten keine weiteren mit A_0 identischen Punkte.

Es ist leicht ersichtlich, daß die Kenntnis der Strecken $A_0 \rightarrow A_1$, $A_0 \rightarrow A_4$, $A_0 \rightarrow A_{20}$ (Fig. 14) sofort alle Punkte des zugehörigen Raumgitters auffinden läßt. Bezeichnen wir diese drei Richtungen als Koordinatenachsen mit A_0 als Nullpunkt, die drei genannten Strecken als a , b und c , so sind die Koordinaten aller zu A_0 gehörigen Gitterpunkte durch ua, vb, wc

gegeben, wo u, v und w beliebige ganze Zahlen sind.

Jede einen Gitterpunkt mit A_0 verbindende Gerade stellt auch eine Seitenlinie, Flächendiagonale oder Raumdiagonale eines Parallelepipedes dar mit ua, vb, wc als Kanten. Das gestattet, die Gleichung eines Raumgitters vektoranalytisch auszudrücken. Sind nämlich a und b zwei Vektoren, so bedeutet nach Definition $a + b$ die eine Diagonale des aus diesen Vektoren gebildeten Parallelogrammes (Fig. 15). Bei entgegengesetzter Richtung des einen Vektors (Minuszeichen) ergibt sich durch Addition (z. B. $-a + b$, siehe Fig. 15) die andere Diagonale. $a + b + c$ ist in gleicher Weise die durch den Nullpunkt gehende Raumdiagonale des von den drei Vektoren a, b, c gebildeten Parallelepipedes. Bezeichnet man somit die Vektoren $A_0 \rightarrow A_1$, $A_0 \rightarrow A_4$, $A_0 \rightarrow A_{20}$ mit a, b, c , so stellen die Endpunkte der Vektoren $\pm ua \pm vb \pm wc$ alle Gitterpunkte dar, sofern u, v, w wieder sukzessive die Werte aller beliebigen ganzen Zahlen annehmen.

Tritt im Innern eines Raumgitters ein Punkt (P) auf, so muß dieser notwendig in jedem Teilparallelepiped in der gleichen Lage wiederkehren, damit die Identität der A -Punkte erhalten bleibt. Demgemäß bilden die P -Punkte unter sich ein Raumgitter, das dem der A -Punkte kongruent, nur parallel verschoben ist. Es gelten auch ins Dreidimensionale übertragen die Sätze, daß auf parallelen Geraden die Identitätsabstände gleich sind, und daß diese Perioden diskontinuierliche Funktionen der Richtungswinkel darstellen. Keine zwei Punkte im Innern eines Parallelepipeds sind einander identisch, da die Punkte aller Identitätsscharen Parallelepipede von gleichem Volumen bilden. Aus dem gleichen Grunde fällt von jeder Identitätsschar von Punkten ein und nur ein Punkt in ein Parallelepiped mit den drei kürzesten Identitätsabständen als Kanten (Fig. 16).

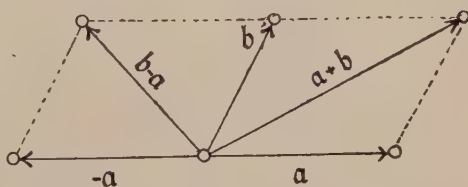


Fig. 15. Addition und Subtraktion zweier Vektoren.

Ein derartiges Parallelepipед umfaßt also den ganzen Raum der Nichtidentität, es ist ein sogenannter Gitterfundamentalebenebereich oder ein primitives Strukturparallelepiped.

Reell homogene Diskontinuen sind somit vorstellbar. Ihre Eigenschaften lassen sich genau angeben. Identische Punkte (z. B. gleiche und gleichorientierte Massenteilchen) sind in Raumgittern angeordnet. Die Identitätsabstände sind von der Richtung und einzig von der Richtung abhängig. Derartige materielle, reell homogene Diskontinuen müssen in physikalischer Hinsicht ein gesetzmäßig anisotropes Verhalten aufweisen, sofern das Verhalten in irgendeiner Richtung von den in dieser

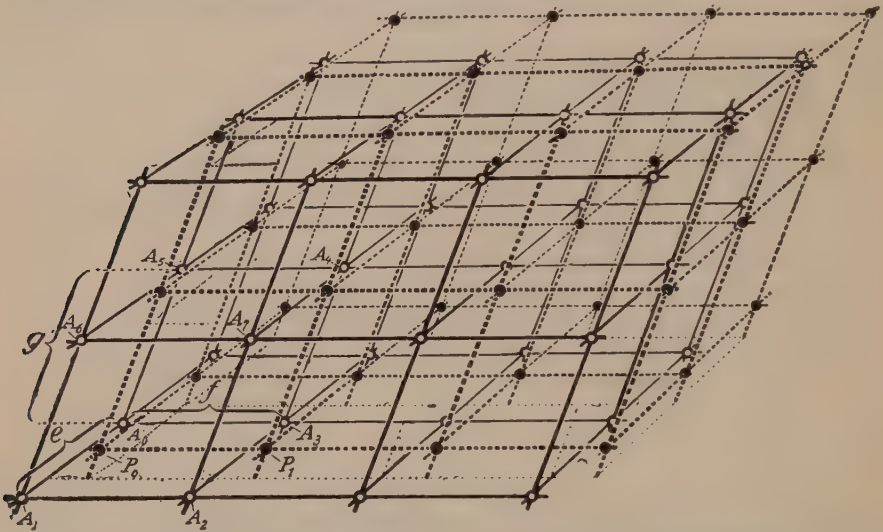


Fig. 16. Reell homogenes Diskontinuum mit zwei eingezeichneten Identitätsscharen von Punkten. (Kreise = A-Schar, schwarze Punkte = P-Schar.)

Richtung vorhandenen Identitätsabständen (Massenteilchenabständen) abhängig ist. Homogene Diskontinuen dieser Art sind also sehr wohl geeignet, das Wesen des kristallisierten Zustandes verständlich zu machen.

Die Übereinstimmung würde indessen noch nicht die Behauptung gestatten, daß die Kristalle in Tat und Wahrheit reell homogene Diskontinuen, beziehungsweise daß die Massenteilchen in Kristallen in Raumgittern angeordnet sind. Allein wir werden später sehen, daß diese einzige Voraussetzung es uns ermöglicht, die gesamte geometrische Kristallographie abzuleiten; wir werden auch erfahren, daß neuerdings der unmittelbare experimentelle Nachweis der Raumgitterstruktur der Kristalle gelungen ist. Im Hinblick darauf dürfen wir schon jetzt definieren:

Kristalle sind reell homogene Diskontinuen. Die Homogenität tritt in Form einer dreifach periodischen Wiederholung der

Identität auf. Daß Diskontinuen mit den kürzesten Massenteilchenabständen von der Größenordnung 10^{-8} cm für die bloß makroskopische und mikroskopische Betrachtung Scheinkontinuen bleiben, ist selbstverständlich.

2. Das Symmetrieprinzip in der Kristallwelt

a) Begriffsbildung

Wenn wir eine Reihe von freigewachsenen, kristallisierten Mineralien betrachten, werden wir sehr bald erkennen, daß die polyedrische Umgrenzung nur eine ungenügende Charakteristik darstellt; wir finden häufig noch einen Rhythmus im Bau der Kristalle, der allerdings von Art zu Art wechselt. Untersuchen wir beispielsweise mehrere unter verschiedenen Bedingungen entstandene Kristalle von Calcit (CaCO_3) und zeichnen wir deren Idealgestalten (s. Fig. 17 ff.), so sehen wir zunächst, daß alle um eine bestimmte Richtung (die in den Figuren senkrecht gestellt und mit *cc* bezeichnet ist) dreifach oder gar sechsfach rhythmisch gebaut erscheinen. Wenn wir beispielsweise von einem durch Fig. 17 dargestellten Körper an der oberen Ecke die von je zwei Flächen gebildeten Winkel messen, so finden wir, daß sie gleich groß sind (Winkeltabelle S. 23). Eine derartige geometrische Regelmäßigkeit oder gesetzmäßige Wiederholung wird als Symmetrieeigenschaft des betreffenden Körpers beschrieben. Denken wir uns irgendeinen der oben gezeichneten Kristalle um die *cc*-Richtung im Betrage von $\frac{360^\circ}{3} = 120^\circ$ gedreht, so sieht er genau gleich aus wie vorher. Operationen (in diesem Falle die Drehung), die einen Körper mit sich selbst zur Deckung bringen, heißen Deckoperationen. Die Ausführung der Deckoperationen ist an gewisse geometrische Gebilde (Punkt, Gerade, Ebene) gebunden (die Deckoperation der Drehung beispielsweise an die Gerade *cc*); sie heißen Symmetrieelemente.

Wenn, wie im genannten Beispiel des Calcites, die Flächenbegrenzung der Kristalle gewissen Symmetriegesetzen unterworfen ist, so kann nach dem Seite 14 Gesagten ein derartiges Verhalten offenbar nur dadurch zustande kommen, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten im selben rhythmischen Wechsel einander gleich sind. Die Idealgestalten (siehe Fig. 17—25) erscheinen dann schon äußerlich symmetrisch gebaut, da durch Deckoperationen ineinander überführbaren (d. h. gleichwertigen) Flächen konstruktiv gleiche Zentraldistanzen (entsprechend in Wirklichkeit gleicher Wachstumsgeschwindigkeit) verliehen wurden. Während aber für die äußere Form die Symmetrieelemente nur durch den Ursprungspunkt zu gehen scheinen, müssen sie, infolge der Homogenität, in physikalisch-chemischem Sinne durch jeden phänomenologisch

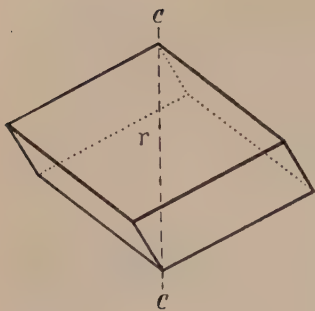


Fig. 17.

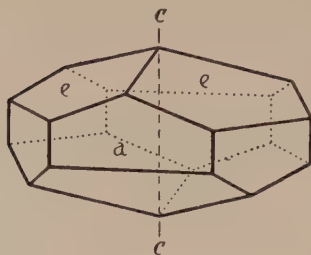


Fig. 18.

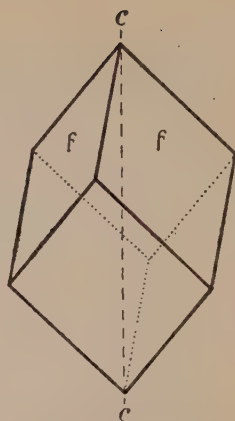


Fig. 19.

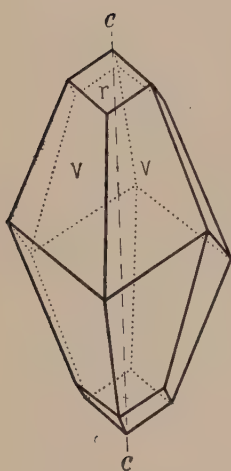


Fig. 20.

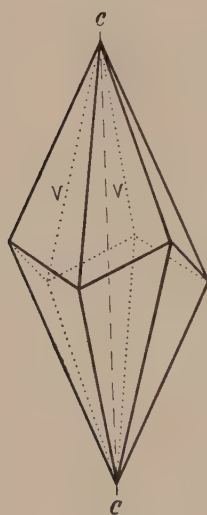


Fig. 21.



Fig. 22.

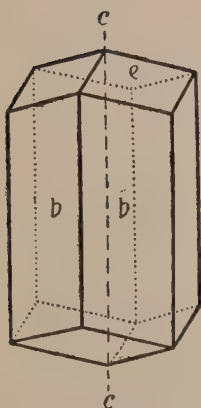


Fig. 23.

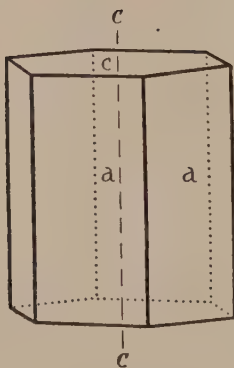


Fig. 24.

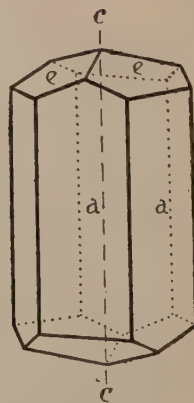


Fig. 25.

Calcitkristalle (Kalkspat): $r = \langle 10\bar{1}1 \rangle$, $a = \langle 10\bar{1}0 \rangle$, $e = \langle 01\bar{1}2 \rangle$, $f = \langle 02\bar{2}1 \rangle$,
 $v = \langle 21\bar{3}1 \rangle$, $y = \langle 32\bar{5}1 \rangle$, $b = \langle 11\bar{2}0 \rangle$, $c = \langle 0001 \rangle$.

Tabelle 1. Winkeltabelle zu den Fig. 17—25

Fig. 17. Man bezeichnet die Kanten, welche in der oberen und unteren (auf *cc* gelegenen) Ecke zusammenstoßen, als Polkanten, die sechs andern, welche ringsum im Zickzack auf- und absteigen, als Äquatorialkanten. Ähnlich ist die Benennung bei den andern Figuren, insbesondere bei Fig. 19 und Fig. 21. Die Messung ergibt, daß die *r*-Flächen (Fig. 17) an allen Polkanten gleiche Winkel bilden; auch an allen Äquatorialkanten sind sie unter sich gleich geneigt und zwar ist der Winkel zweier *r*-Flächen

an allen Polkanten	= 74° 55'
an allen Äquatorialkanten	= 105° 5'

Fig. 18. An dieser Figur treten viererlei Kanten auf. An allen Kanten einerlei Art bilden die Flächen, die sich in diesen Kanten schneiden, gleiche Winkel. An den verschiedenen Kanten sind aber die Winkel verschieden. Die Messung ergibt

Winkel zweier <i>e</i> -Flächen an allen Polkanten	= 45° 3'
Winkel je einer <i>e</i> -Fläche mit einer <i>a</i> -Fläche	
an allen sechs horizontalen Kanten	= 63° 45'
an allen sechs schiefen Kanten	= 77° 13'
Winkel der <i>a</i> -Flächen an allen vertikalen Kanten	= 60° 00'

Fig. 19. Hier walten prinzipiell dieselben Verhältnisse wie bei Fig. 17. Man findet für die Neigung zweier Flächen

an allen Polkanten	= 101° 9'
an allen Äquatorialkanten	= 78° 51'

Fig. 20. Die Kanten sind hier fünffacher Art. Zunächst haben wir an den beiden Enden die sechs Polkanten, in denen sich je zwei *r*-Flächen schneiden. Diesen parallel sind zwei weitere Kanten, die von je einer *r*- und einer *v*-Fläche gebildet werden. Schließlich schneiden sich die *v*-Flächen zu je zweien 1. in sechs Äquatorialkanten, die genau wie in Fig. 17 auf- und absteigen und den eben erwähnten zwei Kantensextupeln parallel sind, 2. in sechs stumpferen Polkanten (Polkanten genannt, weil sie sich bei entsprechender Verlängerung verhalten wie die Polkanten z. B. von Fig. 17), die abwechselnd oben und unten liegen (z. B. vorn zwischen den beiden mit *v* markierten Flächen) und 3. in sechs schärferen Polkanten, die sich im nämlichen Rhythmus wiederholen wie die stumpferen. Durch Messung am Kristall bekommt man:

Winkel an allen Polkanten der <i>r</i> -Flächen (vergl. Fig. 17) =	74° 55'
Winkel an allen zwölf von <i>r</i> und <i>v</i> gebildeten Kanten =	29° 2'
Winkel je zweier <i>v</i> -Flächen	
an allen sechs Äquatorialkanten	= 47° 1'
an allen sechs stumpferen Polkanten	= 35° 36'
an allen sechs schärferen Polkanten	= 75° 22'

Fig. 21. Äquatorialkanten, schärfere und stumpfere Polkanten wie in Fig. 20. Ebenso die Winkel (die drei zuletzt genannten).

Fig. 22. Oben und unten je drei Polkanten, in denen sich die *e*-Flächen schneiden. Parallel mit diesen sind die zwölf Kanten zwischen *e* und *y*. Die sechs stumpferen (längeren) und sechs schärferen (kürzeren) Polkanten je zweier *y*-Flächen haben ähnliche Lage wie in Fig. 20 und 21. Mit den *a*-Flächen, die untereinander die sechs vertikalen Kanten bilden, erzeugen die *y*-Flächen im ganzen 24 Kanten. Zwölf davon treffen zu je zweien mit einer der stumpferen Polkanten in einer Ecke zusammen und verlaufen weniger steil als die zwölf andern, welche mit den schärferen Polkanten in sechs Ecken konvergieren. Wiederum sind an allen gleichartigen Kanten die Flächenwinkel gleich.

Winkel der <i>e</i> -Flächen an allen sechs Polkanten (vgl. Fig. 18) =	45° 3'
Winkel der <i>y</i> -Flächen	
an allen sechs stumpferen (längeren) Polkanten	= 45° 32'
an allen sechs schärferen (kürzeren) Polkanten	= 70° 59'
Winkel der <i>a</i> -Flächen an den sechs vertikalen Kanten =	60° 0'
Winkel zwischen den <i>a</i> - und <i>y</i> -Flächen	
an den zwölf steil verlaufenden Kanten	= 38° 33'
an den zwölf weniger spitz zulaufenden Kanten	= 26° 39'
Winkel an den zwölf Kanten <i>ey</i>	= 56° 42'

Fig. 23. Sechs Polkanten, sechs Vertikalkanten und zwölf schiefe, den erst erwähnten parallele Kanten zwischen *eb*. Die Beobachtung an Kristallen liefert für die Winkel an den gleichartigen Kanten lauter übereinstimmende Werte und zwar

an allen sechs Polkanten (vergl. Fig. 18 u. 22)	= 45° 3'
an allen sechs Vertikalkanten	= 60° 0'
an allen zwölf schiefeverlaufenden Kanten	= 67° 28½'

Fig. 24. Winkel an allen Seitenlinien des oberen u. unteren Sechsecks = 90°
Winkel an allen Vertikalkanten (vergl. Fig. 18 u. 22) = 60°.

Fig. 25. Diese Figur stimmt in den Winkeln je zweier Flächen vollständig mit Fig. 18 überein. Das Unterscheidende beruht einzig auf der Größe der Zentraldistanzen.

erkennbaren „Punkt“ gehen, In der Tat würde ja unter idealen Verhältnissen jedes kleinste Bruchstück zu einem solchen Kristall auswachsen müssen. Nun haben wir die Vorstellung gewonnen (siehe S. 15), daß das physikalisch-chemische Verhalten in einer Richtung (also auch der des Wachstums) von den Massenteilchenabständen und Anordnungen in und um diese Richtung abhängig ist. In jeder Beziehung gleiches Verhalten wird gleiche Abstände und Anordnungen verlangen. Wir müssen daher die in der äußeren Kristallform zum Ausdruck kommende Symmetrie auch in der Raumgitterstruktur und in der Massenverteilung wahrnehmen können, sie hat ihre eigentliche Ursache in den Symmetrieeigenschaften des zugehörigen Diskontinuums.

Um die mannigfaltigen Symmetrieeigenschaften der Kristalle verstehen zu können, muß zunächst allgemein untersucht werden, in welcher Weise wir die Deckoperationen, beziehungsweise die Symmetrieelemente zu klassifizieren haben. Zugleich werden wir uns fragen, welche Symmetrieelemente mit den Bedingungen verträglich sind, die ein homogenes Diskontinuum darbietet, und in welchen Kombinationen die Symmetrieelemente auftreten können. Beide Aufgaben sind rein mathematischer Art. Um so überraschender ist es, daß es uns auf diese Weise gelingt, eine vollkommene Übersicht über eine unerschöpflich scheinende Fülle von Beobachtungsmaterial zu erhalten. — Die Operationen, die einzeln oder in Kombination Deckoperationen eines Gebildes sein können, sind:

- a) Drehungen,
- b) Spiegelungen,
- c) Parallelverschiebungen.

Die Drehungen erfolgen um bestimmte Richtungen, die Symmetrieachsen. Ebenen, an denen gespiegelt wird, heißen Symmetrieebenen. Symmetrieebenen und Symmetrieachsen stellen einfachste Formen von Symmetrieelementen dar.

Solange eine gegebene homogene Phase als Kontinuum erscheint, ist in physikalisch-chemischem Sinne jede Parallelverschiebung eine Deckoperation. Denn die wirklich identischen Punkte liegen dann so nahe beieinander, daß sie weder einzeln noch in ihren Abständen erkannt werden können. Auf die im Raume periodische Struktur bezogen, sind jedoch die, wirklichen Deckoperationen entsprechenden Parallelverschiebungen von ganz bestimmter, den Perioden entsprechender Größe. Für die gewöhnliche Betrachtungsweise der kristallisierten Materie kommen daher als distinkte Deckoperationen nur Drehungen und Spiegelungen in Frage, für strukturelle Untersuchungen auch Parallelverschiebungen.

Im Zusammenhang damit steht folgendes: Phaenomenologisch (d. h. so lange der Kristall als Kontinuum erscheint) sind bei Kombination von Symmetrieelementen diese durch den gleichen Punkt zu legen,

da sie ja durch alle als „Punkte“ erkenntlichen Bereiche gehen.“ Die in den zugehörigen homogenen Diskontinuen auftretenden Symmetrieelemente sind diskontinuierlich verteilt. Identische (durch identische Punkte gehende, gleiche) Symmetrieelemente besitzen gewisse Abstände voneinander. Jedes Symmetrieelement tritt in Form von Parallelscharen auf, und es brauchen sich nicht je ein Glied aller Parallelscharen in ein und demselben Punkte zu scheiden. Es erhöhen nun, wie wohl verständlich sein wird, die für die Betrachtung der Raumgittersymmetrie zusätzlichen Elemente der Parallelverschiebungen und Abstände die Mannigfaltigkeit. Da jedoch durch bloße Parallelverschiebung Sätze, die sich nur auf Lage, Richtung, Drehwinkelgröße usw. der Symmetrieelemente beziehen, nicht verändert werden, lassen sich bereits ohne Berücksichtigung der hinzutretenden Komplikation mit Hilfe der Raumgitterstruktur die äußerlich wahrnehmbaren Symmetriegesetze erläutern. Wir betrachten daher zunächst bloß Drehungen und Spiegelungen und ihre Zusammensetzungen näher, unter steter Berücksichtigung der raumgitterartigen Struktur, und ergänzen nach Erledigung der Frage nach den phaenomenologisch erkennbaren Symmetrieverhältnissen die Ausführungen hinsichtlich des Diskontinuums.

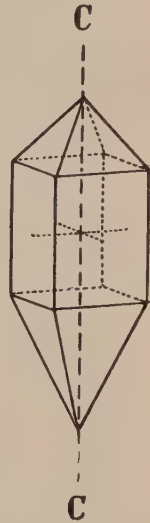


Fig. 26. Kristall mit Tetragyre in der Richtung c/c . (Succinjomid.)

b) Die phaenomenologisch erkennbaren Symmetrieelemente

α. Die Drehung. Erstes Symmetriegesetz und seine Ableitung aus der Raumgitterstruktur

In Figur 26 ist ein Kristall dargestellt, der folgende Eigenschaften aufweist. Drehen wir den Kristall um jeweiligen 90° um die Richtung c/c , so sieht er genau gleich aus, wie vor der Drehung. Das heißt, zu jeder Fläche gehört eine Fläche im Drehwinkelabstand von 90° um die c/c -Richtung. In bezug auf die Wachstumserscheinungen müssen sich somit die durch eine solche Drehung ineinander überführbaren Richtungen gleich verhalten. Chemische oder physikalische Untersuchungen würden zeigen, daß die entsprechenden Richtungen auch in diesem Sinne gleichwertig sind.

Betrachten wir nun die durch Fig. 27 dargestellte Netzebene, wobei wieder vorzustellen ist, daß sich das Gitterpunktsystem nach allen Richtungen hin bis ins Unendliche ausdehnt. Es handelt sich um ein besonderes Gitternetz von quadratischen Maschen. Beziehungsweise jedes Massenteilchen ist in vier wechselweise senkrecht aufeinander stehenden Richtungen in gleichen Abständen von identischen Massen-

teilchen umgeben. Nehmen wir zur Fixierung eines Beispiels an, daß in den einander identischen A -Punkten identische Massenteilchen von kugeligem Gestalt ihren Sitz haben, von einer Gestalt also, die an sich keine Richtungsverschiedenheiten besitzt.

In der gezeichneten Ebene sind die Identitätsabstände von 90° zu 90° die gleichen.

Die beispielsweise vom Punkte A_5 ausgehenden vier Richtungen A_5-A_8 , A_5-A_{11} , A_5-A_4 , A_5-A_6 sind einander gleichwertig, die Identitätsabstände auf ihnen sind gleich groß, die Anordnungen um sie herum sind voneinander nicht unterscheidbar. Überhaupt kommen jeder in der Ebene angenommenen Richtung in dieser Ebene drei weitere gleichwertige Richtungen zu, die im Winkelabstand von 90° , 180° und 270° zu ihr stehen.

Da alle Maschenseiten einander gleich sind und die Winkel zwischen den gleich großen Perioden 90° betragen, kann man sich tatsächlich

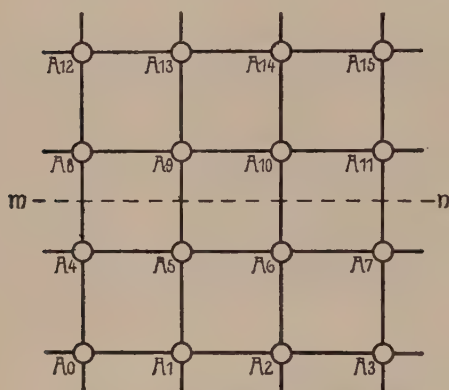


Fig. 27. Quadratisches Gitternetz.

das Netz um eine auf der Ebene in einem A -Punkt errichtete Normale um 90° oder $90^\circ + 90^\circ$ oder $90^\circ + 90^\circ + 90^\circ$ gedreht denken, mit dem jeweiligen Effekt, daß wieder vollständige Deckung eintritt. Es fällt nach den Drehungen jedes A -Teilchen auf eine Stelle, wo vorher ein A -Teilchen war. Selbstverständlich wäre auch die Drehung von $90^\circ + 90^\circ + 90^\circ + 90^\circ = 360^\circ$ eine Deckoperation. Jeder Punkt kehrt dann in seine Ausgangslage zurück.

Jedoch nur dann, wenn man um Normalenrichtungen dreht, die durch die Ecken oder die Mitte der Maschen gehen, tritt nach 90° Deckstellung ein, woraus (wie Seite 25 erwähnt wurde) ersichtlich ist, daß für das Diskontinuum nur bestimmte parallele Richtungen mit bestimmten Abständen voneinander Symmetrieachsen sein können. Die Abstände sind indessen von der Größenordnung der Atomabstände, also 10^{-8} cm, so daß für die gewöhnliche Betrachtung jede individualisierbare Richtung senkrecht zur Netzebene Symmetrieachse zu sein scheint.

Stellt die Figur 27 eine Netzebene senkrecht zur c/c -Richtung des Kristalles der Figur 26 dar, so wird verständlich, daß zu einer Flächennormalen senkrecht zu c/c noch drei gleichwertige Flächennormalen gehören. Die Begrenzung durch 4 Flächen $\parallel c/c$ in der Form eines Prismas mit quadratischem Querschnitt (siehe Fig. 26) wird dann resultieren.

Deckstellungen sind in den genannten Fällen durch Drehungen erhalten worden. Die Symmetrieachse, um die gedreht werden mußte, heißt Drehungsachse oder Gyre. Die Drehungsachsen werden nach der Größe der Drehwinkel unterschieden. Die Drehwinkel können in Bruchteilen von 360° als $\frac{360^\circ}{n}$ dargestellt werden. Das n , das dem

kleinsten Drehwinkel entspricht, bestimmt die Zähligkeit der Achse. So heißen die genannten Drehungsachsen der Fig. 27 vierzählige Drehungsachsen (kleinster Drehwinkel $\frac{360^\circ}{4} = 90^\circ$).

Analoge Wortbildungen sind tetragonale Achse oder Tetragyre. In der nachstehenden Tabelle sind die an kristallisierter Substanz allein wahrnehmbaren, verschiedenartigen Achsen unter Angabe der Drehwinkel, der Bezeichnungen und der Symbole zusammengestellt.

Tabelle 2. Kristallonomische Drehungsachsen

Benennungen	Deckoperationen entsprechende Drehwinkel		Symbole
Zweizählige Achse, digonale Achse, Digyre	180°, 360°	$180^\circ = \frac{360^\circ}{2}$	○
Dreizählige Achse, trigonale Achse, Trigyre	120°, 240°, 360°	$120^\circ = \frac{360^\circ}{3}$	△
Vierzählige Achse, tetragonale Achse, Tetragyre	90°, 180°, 270°, 360°	$90^\circ = \frac{360^\circ}{4}$	□
Sechszählige Achse, hexagonale Achse, Hexagyre	60°, 120°, 180°, 240°, 300°, 360°	$60^\circ = \frac{360^\circ}{6}$	⬡

Als monogonale Achse könnte man schließlich irgendeine Richtung bezeichnen. Der Drehwinkel wäre 360° bzw. 0°.

Betrachtet man jetzt die Figuren 17—25 des Calcites, so ist leicht erkenntlich, daß die gezeichneten Idealgestalten *c/c*-Richtungen haben, die Trigyre darstellen und in einzelnen Fällen (Fig. 24) sogar als Hexagyren erscheinen.

Wenn wir die Tabelle 2 studieren, fällt auf, daß fünfzählige Achsen ($\frac{360^\circ}{5}$ Drehwinkel) an Kristallen nie beobachtet wurden und daß höher als 6-zählige Achsen ebenfalls nicht auftreten. Die Frage erhebt sich, ob diese als Erfahrungstatsache bekannte Erscheinung auf Grund der Annahme der Raumgitterstruktur, die uns schon die Anisotropie verständlich machte, ableitbar sei. Die Antwort lautet bejahend und ergibt dadurch ein so wichtiges Argument für die Richtigkeit unserer Vorstellung von der Kristallstruktur, daß wir geneigt sein werden, zu versuchen, ob nicht alle speziellen Symmetriegesetze der Kristalle aus der Strukturannahme deduzierbar sind.

Wie Fig. 27 gezeigt hat, müssen sich senkrecht zu einer Achsenschar bestimmter Zähligkeit die Identitätsabstände in den dem Drehwinkel entsprechenden Winkeln wiederholen. Mit anderen Worten, die nächsten mit dem Durchstoßpunkt einer Achse identischen Punkte bilden die Ecken eines *n*-zähligen regelmäßigen Vieleckes¹⁾. Da

¹⁾ Es resultiert für dreizählige und sechszählige Achsen ein Netz von zentrierten Sechsecken, für vierzählige ein quadratisches Netz, für zweizählige ein gewöhnliches Parallelogrammnetz.

durch identische Punkte auch wieder identische Achsen gehen (sonst wären die Punkte qualitativ verschieden, also nicht identisch), müssen die Vielecke sich lückenlos aneinanderreihen. Andererseits müssen nach der Grundvoraussetzung der Raumgitterstruktur die Netzebenen sich in lauter gleich große, lückenlos aneinander gereihete Parallelogramme einteilen lassen.

Was für regelmäÙige n -Ecke lassen sich nun lückenlos aneinanderreihen und ergeben zugleich ein Punktsystem, das in Parallelogramme aufteilbar ist?

Jeder leicht selbst anzustellende Versuch wird zeigen, daß neben Parallelogrammen und Rechtecken nur Vierecke und zentrierte Sechsecke in Frage kommen.

Der Beweis läÙt sich auch allgemein geben. Eine Eigenschaft ist mit der Raumgitterstruktur dann verträglich, wenn sie mit dem Satz: „In parallelen Richtungen sind die Identitätsabstände einander gleich“ nicht im Widerspruch steht. Andererseits haben uns Überlegungen folgendes gezeigt: Symmetrieachsen müssen im Diskontinuum

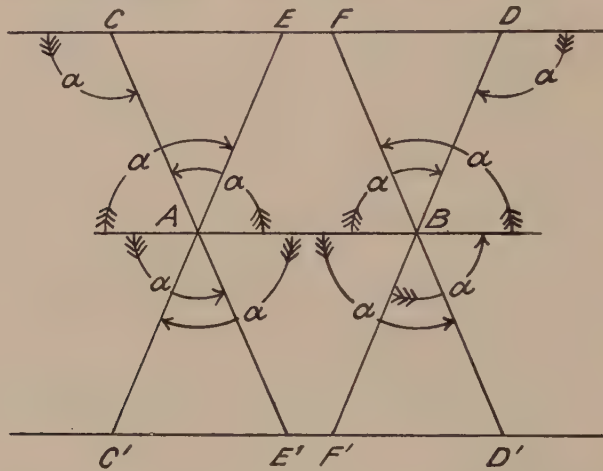


Fig. 28. Mögliche Zähligkeit der mit einem Raumgitter verträglichen Deckachsen.

Parallelscharen bilden, wobei die durch identische Punkte gehenden Achsen, die somit selber zueinander identisch sind, gewisse Abstände voneinander besitzen. Auch für diese Abstände gilt notwendigerweise der obige Satz der Raumgitterlehre. Senkrecht zu der Richtung einer n -zähligen Achsenschar müssen fernerhin im Drehwinkel $\alpha = \frac{360^\circ}{n}$ die Abstände einander gleich sein, damit bei Ausführung der Drehung Deckstellung eintritt.

Wir greifen nun von der Parallelschar identischer Achsen zwei kürzest benachbarte (a, b) heraus. Senkrecht zu den Achsen denken wir uns eine Ebene (Fig. 28) gelegt, auf der wir die Fußpunkte als A und B markieren. Die Strecke $A \rightarrow B$ entspricht dann dem kürzesten Abstand zweier identischer n -zähliger Achsen vom Drehwinkel α .

Wir fragen, wie groß α sein kann. Die Drehungen α um a und b ordnen diesen Achsen neue zu, die in C, E, F, D, C', E', F', D' einstechen, wobei $AB = AC = BD = AE = BF = AC' = AE' = BF' = BD'$ ist.

Es ist leicht ersichtlich, daß $CD \parallel AB \parallel C'D'$ ist. Nach dem Satz über die Raumgitter müssen dann die Abstände $CE = C'E'$, $EF = E'F'$, $FD = F'D'$, sowie CD dem Abstand AB oder einem ganzzahligen Vielfachen davon gleich sein. (In parallelen

Richtungen sind die Abstände identischer Elemente gleich groß, beziehungsweise ganzzahlige Vielfache des kleinsten Abstandes). Nun ergeben sich sofort folgende geometrische Beziehungen:

$$\begin{aligned} CD &= AB - 2 \cdot AB \cos \alpha \\ EF &= AB + 2 \cdot AB \cos \alpha \\ CE = FD &= \frac{1}{2}(CD - EF) = -2 AB \cos \alpha. \end{aligned}$$

Damit alle diese Strecken gleich $n \cdot AB$ sind, wo n irgendeine ganze Zahl (einschließlich der Null) darstellt, muß $2 \cos \alpha$ selbst einen ganzzahligen Wert annehmen. Die Strecken CD , EF , FD würden wir in Richtung von links nach rechts als positiv bezeichnen. Da bei anderer Wahl von α sich beispielsweise AE und BF kreuzen können, müssen wir sie auch als negativ in Rechnung stellen. So erhalten wir als Bedingung

$$2 \cos \alpha = \pm N, \text{ wo } N \text{ wieder irgendeine ganze Zahl darstellt, d. h. } \cos \alpha = \frac{\pm N}{2}.$$

Nur solche Drehwinkel von Achsen sind mit der Raumgitterstruktur verträglich, deren \cos ein einfacher rationaler Bruch mit dem Nenner 2 ist. Das gibt für die kleinsten (der Achsenzähligkeit entsprechenden) Drehwinkel folgende Tabelle:

N	+	—
N = 0	$\cos \alpha = +0; \alpha = 90^\circ$	—
N = 1	$\cos \alpha = +\frac{1}{2}; \alpha = 60^\circ$	$\cos \alpha = -\frac{1}{2}; \alpha = 120^\circ$
N = 2	$\cos \alpha = +1; \alpha = 360^\circ \text{ bzw. } 0^\circ$	$\cos \alpha = -1; \alpha = 180^\circ$
N > 2	gibt Werte größer als ± 1 , die als \cos -Werte nicht brauchbar sind.	

Satz I. Die kleinsten Drehwinkel der mit einem homogenen Diskontinuum verträglichen Achsen können nur 360° bzw. 0° , 180° , 120° , 90° oder 60° sein. Die Drehsymmetrien der Raumgitter müssen sich stets auf monogonale (0° bzw. 360°) digonale (180°), trigonale (120°), tetragonale (90°) oder hexagonale (60°) Achsen zurückführen lassen. Das ist das erste für die Kristallwelt gültige Symmetriegesetz.

§. Die Spiegelung

Eine von der Drehung grundsätzlich verschiedene Deckoperation ist die Spiegelung. Betrachten wir den Kristall Figur 29, der eine häufig auftretende Form des Minerals Diopsid $\text{CaMg}[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]$ darstellt. Wir sehen, daß die schraffiert gezeichnete Hilfsebene den Kristall derartig symmetrisch teilt, daß linke und rechte Seite in bezug auf die Ebene Spiegelbilder zueinander sind. Denken wir uns den Kristall an einer dazu parallelen Ebene gespiegelt, so ist das Spiegelbild dem Original in bezug auf Stellung und Orientierung vollkommen gleich. Spiegelbild und Original decken sich. Die Spiegelung an der Ebene ist eine Deckoperation. Die Ebene heißt Symmetrieebene, beziehungsweise in diesem speziellen Falle, der für die phäenomenologische Betrachtung einzig in Frage kommt, Spiegelebene. Kehren wir nun zur

Fig. 27, dem quadratischen Netzebenensystem zurück, so lassen sich in der Netzebene leicht Spuren von senkrecht darauf stehenden Spiegelebenen erkennen. Die Spiegelung an einer Ebene, die senkrecht auf der gezeichneten steht und diese beispielsweise in $A_{13}A_9A_5A_1$ schneidet, entspricht einer Deckoperation. Das gleiche gilt aber auch von einer Spiegelung an der Ebene $A_0A_5A_{10}A_{15}$, an der Ebene mn und an anderen, leicht ersichtlichen Ebenen. Durch die Spiegelung wird jeder Richtung eine neue gleichwertige Richtung zugeordnet, indem eben die erste durch die Spiegelung in die zweite übergeht. Die gleichwertigen Richtungen stehen in bezug auf die Symmetrieebene spiegelbildlich zueinander.

Es ergibt sich also, daß an homogenen Diskontinuen Symmetrieeigenschaften auftreten, wenn die diskreten Teilchen in besonders regelmäßiger Weise angeordnet sind (beispielsweise in quadratischen Netzen).

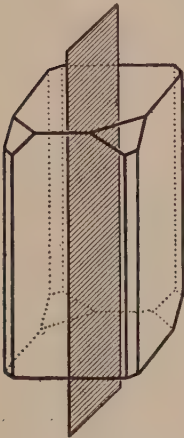


Fig. 29. Kristall mit Spiegelebene. (Diopsid.)

Wohl gilt der Satz, daß in homogenen Diskontinuen nicht in allen Richtungen die Identitätsabstände und nicht um alle Richtungen die Anordnungen einander gleich sein können, aber es ist, wie gerade Fig. 27 zeigt, sehr wohl möglich, daß einzelne Richtungen sich in diesen Beziehungen gleich verhalten, daß sie einander gleichwertig sind. Dann erscheint das homogene Diskontinuum symmetrisch gebaut, und auch auf Scheinkontinuen bezogen, müssen die gleichwertigen Richtungen gleiches Verhalten aufweisen. Dem Diskontinuum kommen in solchen Fällen Deckoperationen zu, die durch Überführung der Richtungen in ihre gleichwertigen das Gesamtbild zur Deckung bringen. Ihnen entsprechen Symmetrieelemente, an denen die Operationen ausgeführt werden müssen. Um es zur Präzisierung der Vorstellungen vorweg zu nehmen: mathematische Untersuchungen zeigen, daß die höchste Zahl der einander gleichwertigen verschiedenen Richtungen in einem homogenen Diskontinuum 48 sein kann.

Drehungen und Spiegelungen stellen die Elemente derjenigen Operationen dar, die für sich Deckoperationen sein können. Sie sollen einfache Deckoperationen genannt werden. Gleicherweise werden Drehungsachsen und Spiegelebenen als einfache Symmetrieelemente oder Symmetrieelemente I. Art bezeichnet. Es ist nun aber auch möglich, daß diese Operationen nicht einzeln, sondern erst in Kombination miteinander Deckoperationen darstellen, wobei man erhält: Drehung + Spiegelung = Drehspiegelung (gebunden an zusammengesetztes Symmetrieelement = Symmetrieelement II. Art).

γ. Die Drehspiegelung

Bei der Drehspiegelung besteht somit die Deckoperation in einer Drehung um eine Achse bei gleichzeitiger Spiegelung an einer auf

ihr senkrecht stehenden Ebene. Drehung für sich allein um den betreffenden Winkelbetrag würde ebensowenig Deckstellung herbeiführen, wie Spiegelung allein. Die Achse heißt Drehspiegelachse oder Achse

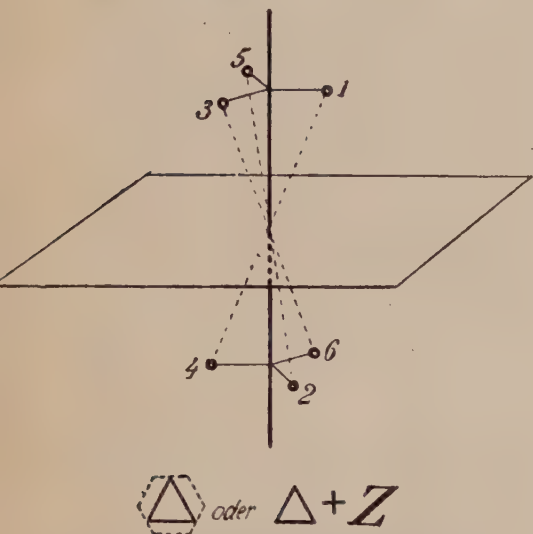


Fig. 30. Hexagonale Drehspiegelachse = Trigonale Drehungsachse $\frac{1}{3}$ + Symmetriezentrum.

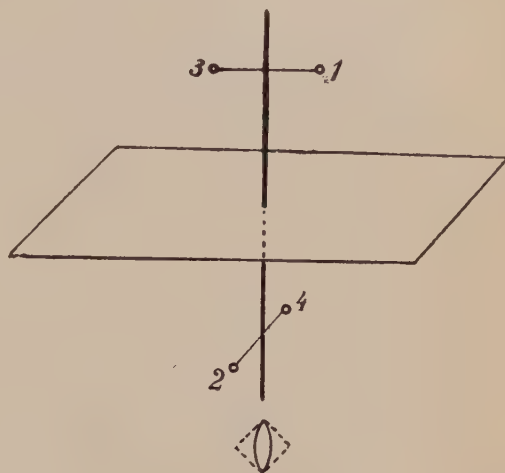


Fig. 32. Tetragonale Drehspiegelachse.

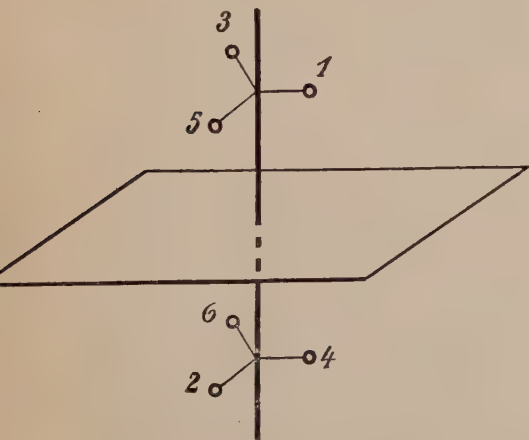


Fig. 34. Die Trigyroide ist eine Trigyre mit senkrecht darauf stehender Spiegelebene.

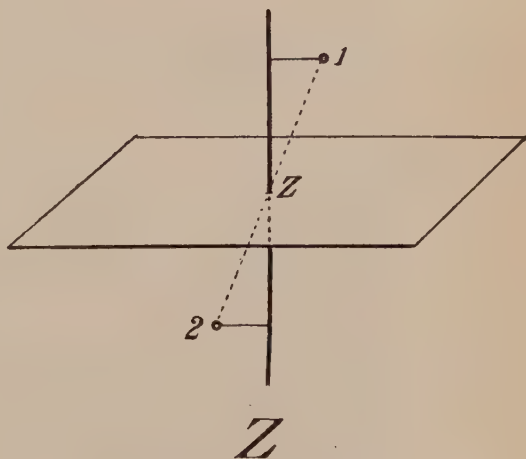


Fig. 35. Symmetriezentrum (Inversionszentrum) oder digonale Drehspiegelachse.

zweiter Art (Gyroide), die dazu gehörige Normalebene Drehspiegelebene. Die Unterscheidung der Gyroiden erfolgt nach dem n des kleinsten zur Spiegelung gehörigen Drehwinkels von $\frac{360^\circ}{n}$. Er kann

für reell homogene Diskontinuen ebenfalls nur 60° , 120° , 90° oder 180° sein. (Gleicher Beweis wie Seite 28.)

Zur Erläuterung wollen wir die verschiedenen Gyroiden näher betrachten. Wir können dies zunächst allgemein tun, indem wir einen zu den Symmetrieelementen beliebig gelegenen Punkt bzw. ein Teilchen in allen gleichwertigen Lagen einzeichnen. In Fig. 30 sei die Vertikalrichtung eine Hexagyroide (sechszählige Drehspiegelachse), die perspektivisch gezeichnete Horizontalebene die zugehörige Drehspiegelebene. Der Punkt 1 wird durch Drehung von 60° und gleichzeitige Spiegelung an der Drehspiegelebene in Punkt 2, der Punkt 2 in den Punkt 3, der Punkt 3 in 4, 4 in 5, 5 in 6, 6 in 1 übergeführt. Man erkennt, daß notwendigerweise jede Hexagyroide zugleich

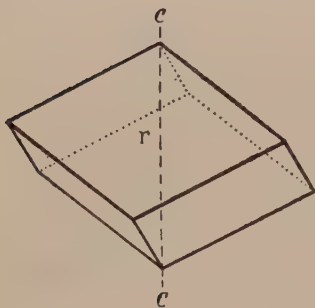


Fig. 31. Kristall mit Hexagyroide.

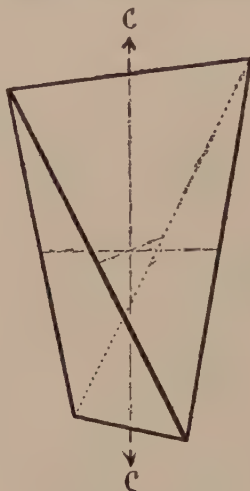


Fig. 33. Kristall mit Tetragyroide (cc).

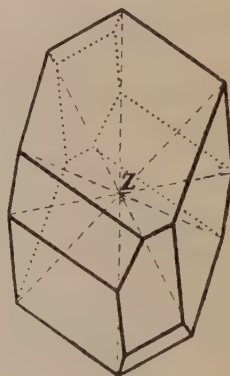


Fig. 36. Kristall mit Symmetriezentrum.

Trigyre sein muß. Das für die Hexagyroide verwendete Symbol bringt dies zum Ausdruck.

Fig. 31 stellt die sogenannte Spaltform des Calcites (CaCO_3) dar. Man sieht, daß zu jeder Fläche im Drehwinkel von 60° um cc eine Fläche gehört, die spiegelbildlich in bezug auf eine Ebene senkrecht zur Achse cc ist. Diese ist Hexagyroide und gleichzeitig Trigyre.

Eine Tetragyroide (zur Spiegelung gehöriger Drehwinkel $\frac{360^\circ}{4}$) ist in Fig. 32 zur Darstellung gebracht. Wird Punkt 1 um 90° gedreht und an der Drehspiegelebene gespiegelt, so kommt er auf Punkt 2 zu liegen, 2 selbst gelangt nach 3, 3 nach 4, 4 nach 1. Alle Punkte kommen mit gleichwertigen zur Deckung. Jede Tetragyroide ist zugleich eine Digyre. Dies soll auch das Symbol (siehe Fig. 32 unten) andeuten. Die cc -Richtung des Kristallmodells von Fig. 33 ist eine Tetragyroide.

Betrachten wir nun die Trigyroide (Fig. 34), bei der zu einer Drehung von 120° eine Spiegelung gehört. Punkt 1 wird in 2 übergeführt, 2 in 3, 3 aber in eine neue Lage 4, 4 in 5, 5 in 6 und erst 6 wieder in 1. Wir sehen, daß die Trigyroide nichts anderes darstellt als eine Trigyre + eine senkrecht darauf stehende wirkliche Spiegelebene (Fig. 34). Es liegt kein Grund vor, das Resultat nicht in dieser Weise als Kombination zweier selbständiger, einfacher Deckoperationen zu beschreiben. Man wird daher im allgemeinen nicht von Trigyroiden sprechen.

Wenn der zur Spiegelung gehörige Drehwinkel 180° ist, liegt eine Digyroide vor, eine digonale oder zweizählige Drehspiegelachse. Fig. 35 stellt sie dar. Es gehört dann zu jedem Punkt 1 ein Punkt 2 derart, daß die Verbindungslinie durch den Schnittpunkt von Achse und Ebene halbiert wird. Das gleiche würden wir wahrnehmen, wenn bei unverändert bleibendem Schnittpunkt Achsen- und Ebenenlage verändert würden. Die Richtung der Digyroide ist somit unbestimmt¹⁾, nur der Schnittpunkt ist fixiert. Deshalb hat man sich daran gewöhnt, die Digyroide Symmetriezentrum oder Inversionszentrum zu nennen. Das Symbol ist Z. Ein Kristall (siehe Fig. 36) besitzt ein Symmetriezentrum, wenn zu jeder Fläche eine gleichwertige parallele Gegenfläche vorhanden ist.

Wir erkennen jetzt auch, daß die Hexagyroide (Fig. 30 und Fig. 31) nichts anderes ist, als eine Trigyre + eine Digyroide (Symmetriezentrum).

Wir haben alle Drehwinkel betrachtet, die sich nach dem Seite 28 gegebenen Beweis als mit der Raumgitterstruktur verträglich erwiesen haben. An Kristallen sollten somit von Symmetrieelementen zweiter Art nur Hexagyroiden, Tetragyroiden und Symmetriezentrum erkenntlich sein. Die Erfahrung bestätigt das vollkommen. Eine weitere Stütze für die Richtigkeit unserer Strukturannahme ist gegeben. Somit hätten wir als äußerlich wahrnehmbare mögliche Symmetrieelemente kristallisierter Materie gefunden:

Digyre, Trigyre, Tetragyre, Hexagyre, Spiegelebene,
Hexagyroide, Tetragyroide, Symmetriezentrum.

c) Die phaenomenologisch möglichen Kombinationen von Symmetrieelementen

a. Allgemeine Gesetze über die Kombinationsmöglichkeiten von Symmetrieelementen

Die Symmetrieelemente brauchen nicht für sich allein aufzutreten, sie können miteinander kombiniert sein.

Wir haben nur die Kristalle des Calcites (Fig. 17—25) zu betrachten, um zu sehen, daß dort neben der Trigyre, die zugleich Hexagyroide ist (Symmetriezentrum), noch Spiegelebenen vorkommen. Ja, eine genaue Untersuchung würde uns zeigen, daß außerdem senkrecht zu der Hexagyroide und zu den Spiegelebenen Digyren vorhanden sind. Auch die Gitterebene der Fig. 27 ist nicht nur tetragyrisch, sondern auch spiegelbildlich gebaut usw.

Die Frage erhebt sich nun, wie groß die Zahl der verschiedenartigen Kombinationen von Symmetrieelementen ist. Zwei Kombinationen von Symmetrieelementen sind als verschieden zu bezeichnen, wenn verschiedenartige Deckoperationen auftreten, oder wenn die Symmetrieelemente verschiedene Winkel miteinander bilden. Man bezeichnet die

¹⁾ Wenn eine vorhanden ist, gibt es immer unendlich viele von beliebiger Richtung.
Niggli, Lehrbuch der Mineralogie I, 2. Aufl.

verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten als verschiedene Klassen der Symmetrie.

Zunächst scheint es, als ob diese Kombinationsmannigfaltigkeit eine unendlich große genannt werden dürfe. Allein wenn wir die Kristalle in bezug auf ihre Symmetrieeigenschaften systematisch untersuchen, finden wir, daß gewisse Kombinationen immer und immer wieder auftreten und daß eine nur sehr beschränkte Zahl verschiedener Symmetrieverhältnisse gefunden werden kann. Es treten also offenbar die Symmetrieelemente nicht in beliebiger Zahl und unter beliebigen Winkeln miteinander vergesellschaftet auf. Gewisse einschränkende, regulierende Prinzipien müssen wirksam sein.

Eines davon ist allgemeiner Art und beruht auf folgendem Umstand:

Satz II. Durch die Kombination irgendwelcher verschiedenartiger Symmetrieelemente entstehen von selbst neue Symmetrieelemente¹⁾.

Der Satz scheint leicht verständlich zu sein. Die Symmetrieelemente wirken ja selbst aufeinander und erzeugen in den durch Deckoperationen ineinander überführbaren Lagen neue Symmetrieelemente.

Steht beispielsweise eine Drehungsachse schief zu einer Spiegelebene, so muß diejenige Richtung, die in bezug auf die Spiegelebene

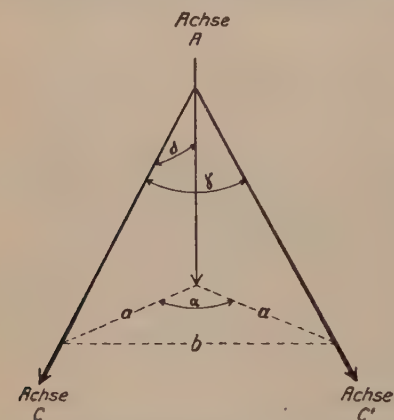


Fig. 37. Winkelbeziehung zweier gleichwertiger Achsen (C, C') mit einer dritten Achse (A).

Spiegelbild zur Achsenrichtung ist, mit jener vollkommen gleichwertig, also auch Drehungsachse sein. Andererseits wird die Spiegelebene durch Drehung um die Drehungsachse in neue, gleichwertige Lagen übergeführt, die dann für den Kristall ebenfalls Spiegelebenen darstellen müssen.

Die durch Deckoperationen ineinander überführbaren gleichen Symmetrieelemente bezeichnet man wieder als einander gleichwertig.

Aus der perspektivischen Fig. 37 ergibt sich beispielsweise die Beziehung zwischen dem Drehwinkel α einer Achse A, dem Winkel δ , den sie mit einer andern Achse C bildet, und dem Winkel γ zwischen C und C', der mit ihr infolge der Drehung A(α) gleichwertigen Achse. Sie lautet auf Grund einfacher geometrischer Beweisführung:

$$\sin \frac{\gamma}{2} = \sin \frac{\alpha}{2} \sin \delta$$

Kennen wir beispielsweise α und δ , so läßt sich γ berechnen. Sind γ und α bekannt, so ist δ eindeutig bestimmt.

¹⁾ Sie können unter Umständen der Richtung nach (meist aber nicht dem Sinne nach) mit schon vorhandenen zusammenfallen.

Es können indessen auch neue Symmetrieelemente entstehen, die mit den Ausgangssymmetrieelementen **nicht** gleichwertig sind.

Wir wollen die Einzelsätze, welche Aufschluß geben über das Neuauftreten ungleichartiger und gleichartiger Symmetrieelemente, je-
weilen da, wo wir sie brauchen, mitteilen und uns an dieser Stelle mit einem Beispiel und seiner Verallgemeinerung begnügen.

Einer dieser Sätze lautet:

Satz III. Zwei unter einem Winkel von $\frac{360^\circ}{2n}$ stehende digonale Achsen bedingen eine auf ihnen senkrecht stehende n -zählige Achse. Gleichzeitig entstehen n digonale Achsen, die alle auf der n -zähligen Achse senkrecht stehen.

Der Satz ist umkehrbar, 2 Elemente bedingen alle übrigen. In letzterer Hinsicht wollen wir ihn konstruktiv beweisen. Wir nehmen an, daß senkrecht zur Zeichenebene eine n -zählige Achse einsticht, in der Zeichenebene eine digonale Achse liegt (Fig. 38). Ohne weiteres ist verständlich, daß die digonale Achse durch die Deckoperationen der n -zähligen Achse vervielfältigt wird und in Winkeln von $\frac{360^\circ}{n}$ wieder auftritt.

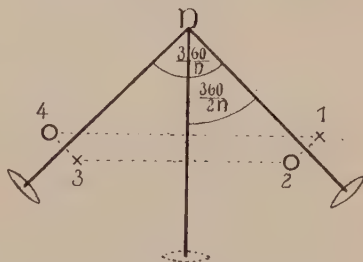


Fig. 38. Konstruktiver Beweis für Satz III.

Wir brauchen in der Zeichnung (Fig. 38) nur die nächsten dieser gleichwertigen Digyren anzugeben und einen Punkt in seinen gleichwertigen Lagen einzuzuzeichnen. Über der Zeichenebene liegend wird er als Kreuz, unter der Zeichenebene liegend als Kreis dargestellt. 2 geht aus 1 hervor durch Drehung um die Digyre, 3 aus 1 (und 4 aus 2) bei Drehung um die n -zählige Achse. Man sieht nun, daß 2 und 3 sowie 1 und 4 Lagen zueinander besitzen, die eine Winkelhalbierende der gleichwertigen Digyren ebenfalls zur Digyre stempeln. Diese neue Digyre wird natürlich ebenfalls durch die n -zählige Achse vervielfältigt und tritt infolgedessen überall als Winkelhalbierende zwischen zwei gleichwertigen Digyren der ersten Art auf. Der Winkel zweier nächster Achsen ist $\frac{360^\circ}{2n}$. Im ganzen sind $2n$ Digyren gebildet worden. Nun ist aber $2n$ immer eine gerade Zahl. Je zwei von den $2n$ Achsen fallen daher in Richtung und Gegenrichtung, so daß wir kurzweg von n Digyren sprechen können.

Es sind somit in diesem Falle neue Digyren entstanden. Wären wir von den zwei ungleichwertigen Digyren im Winkel von $\frac{360^\circ}{2n}$ ausgegangen, so hätte sich eine Punktverteilung eingestellt, die deutlich erkennen läßt, daß die Normale darauf n -zählige Drehungsachse geworden ist.

Allgemein lautet der Satz:

Satz IV. Zwei nicht parallele, ungleichwertige Achsen bedingen stets eine dritte Achse, deren Zähligkeit und Winkelabstand durch die Zähligkeit und den Winkelabstand der gegebenen Achsen bestimmt sind.

Es sei δ der Winkel zwischen den zwei Achsen A und B, deren respektive Drehwinkel α und β sind. Die neuentstehende Achse C mit dem Drehwinkel ω bilde mit A und B die Winkel γ' beziehungsweise γ'' . Dann lauten die Beziehungen (siehe z. B. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919, S. 47f.).

$$\begin{aligned}\cos \frac{\omega}{2} &= \cos \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\beta}{2} - \sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{\beta}{2} \cos \delta \\ \cos \gamma' &= \frac{\cos \frac{\beta}{2} - \cos \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\omega}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{\omega}{2}} \\ \cos \gamma'' &= \frac{\cos \frac{\alpha}{2} - \cos \frac{\beta}{2} \cos \frac{\omega}{2}}{\sin \frac{\beta}{2} \sin \frac{\omega}{2}}\end{aligned}$$

In unserem speziellen, oben erläuterten Falle ist beispielsweise $\delta = 90^\circ$ und $\beta = 180^\circ$. Das ergibt:

$$\begin{aligned}\cos \frac{\omega}{2} &= \cos \frac{\alpha}{2} \cdot (0) - \sin \frac{\alpha}{2} \cdot 1 \cdot 0 = 0 \\ \frac{\omega}{2} &= 90^\circ \quad \omega = 180^\circ\end{aligned}$$

Die neue Achse ist eine Digyre.

$\cos \gamma'$ wird durch Einsetzen der Werte zu 0. Die neue Digyre steht auf der n -zähligen Achse A senkrecht.

$\cos \gamma''$ wird zu $\cos \frac{\alpha}{2}$, die neue Digyre bildet mit der schon vorhandenen einen Winkel, der gleich ist dem halben Drehwinkel der n -zähligen Achse A.

Gewisse Symmetrieelemente bedingen sich somit gegenseitig. Verschiedene Ausgangspunkte bei der Konstruktion führen infolgedessen oft zu den gleichen Endresultaten. Das schränkt natürlich die Zahl verschiedener Kombinationen ein.

Die in Kombination miteinander auftretenden Deckoperationen bilden eine Gruppe von Deckoperationen. Es ist an sich nicht notwendig, alle Deckoperationen anzugeben, sondern es genügt, diejenigen zu vermerken, die notwendig und hinreichend sind, um die Gesamtgruppe zu charakterisieren. Der Maximalzahl vorhandener Symmetrieelemente steht die Minimalzahl notwendiger gegenüber, aus der die übrigen sich zwangsläufig ergeben. Auf Grund des oben genannten Satzes bilden beispielsweise bei Fehlen von Spiegelungsoperationen eine n -zählige Drehungsachse und n darauf senkrecht stehende Digyren mit gegenseitigem Winkel von $\frac{360^\circ}{2n}$ eine zusammengehörige Symmetriegruppe. Sie ist eindeutig charakterisiert durch die Angaben: Zwei ungleichwertige Digyren im Winkel von $\frac{360^\circ}{2n}$ oder zwei gleichwertige Digyren im Winkel von $\frac{360^\circ}{n}$ oder eine n -zählige Achse mit senkrecht darauf stehender Digyre.

Auf Deckoperationen bezogen heißt dies: Zwei als Deckoperationen fungierende Umklappungen um Richtungen, die einen Winkel von $\frac{360^\circ}{2n}$ bilden, bedingen Umklappungen um im ganzen n in einer Ebene gelegene Richtungen, sowie die Möglichkeit einer Deckoperation, die einer Drehung von $\frac{360^\circ}{n}$ um die Ebenennormale entspricht.

Diese Eigenschaft der Deckoperationen gestattet, das Problem der Symmetrieelementen-kombination gruppentheoretisch zu behandeln.

Allein neben diesem regulierenden Prinzip ist noch ein anderes wirksam, und auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen dürfen wir hoffen, daß eine Betrachtung der mit der Raumgitterstruktur ver-träglichen Kombinationsmöglichkeiten, im Verein mit den Bedingungs-sätzen gestattet, die tatsächlich beobachtbare Mannigfaltigkeit abzuleiten.

β. Ableitung der 32 Kristallklassen (Symmetrieklassen)

β a) Die verschiedenen Achsensymmetrien I. Art

Eine erste Überlegung zeigt uns sofort, daß zwischen Raumgitter-struktur und Art der Achsenkombination eine Beziehung herrscht. Wir haben ja (Seite 27) gesehen, daß senkrecht zu einer n -zähligen Achse die Netzebene in n -zählige Vielecke einteilbar sein muß. Andererseits müssen identische Punkte in Parallelepipeden angeordnet sein. Was für Parallelepipede lassen sich nun konstruieren derart, daß gewisse Netzebenen den Charakter senkrecht zu n -zähligen Achsen stehender Netzebenen aufweisen? (Daß die Symmetrieelemente immer senkrecht zu Netzebenen stehen, läßt sich vorweg beweisen.) Das führt mit anderen Worten auf die Frage: Welche Winkel können die nach Seite 29 allein zulässigen digonalen, trigonalen, tetragonalen, hexagonalen Achsen miteinander bilden, damit die Grundvoraussetzung der raumgitterartigen Struktur gewahrt bleibt. Da nach dem Satz II auf Seite 34 bei der Kombination irgend zweier Achsen, die einen von Null verschiedenen Winkel miteinander bilden, mehrere gleichwertige Achsen entstehen, können wir das Problem auf die Lösung der Frage zurückführen:

Welche Winkel können gleichwertige digonale, trigonale, tetragonale, hexagonale Achsen miteinander bilden?

Die mathematische Untersuchung, wobei der Beweis ganz analog wie bei Satz I geführt werden kann, läßt sich in folgender Tabelle zusammenfassen (Satz V):

Tabelle 3

Winkel, welche gleichwertige Achsen miteinander bilden können

Winkel von:					können miteinander bilden:
180°	120°	90°	60°	0°	gleichwertige digonale Achsen
180°	109° 28' 16" bezw. 70° 31' 44"	0°	—	—	gleichwertige trigonale Achsen
180°	90°	0°	—	—	gleichwertige tetragonale Achsen
180°	0°	—	—	—	gleichwertige hexagonale Achsen

Diese Tabelle ist auch ohne den vollständigen Beweis durch folgende Überlegung verständlich. Die Netzebenen senkrecht zu Digyren müssen nur in beliebige, gleichgroße Parallelogramme einteilbar sein. Deshalb ergibt sich zunächst keine Einschränkung. Jedoch erzeugen nach dem Bedingungssatz III von Seite 35 zwei einen Winkel von $\frac{360^\circ}{n}$ bildende gleichwertige Digyren eine n-zählige, auf ihnen senkrecht stehende Achse. Diese darf aber nach den Erörterungen von S. 29 nur 2-, 3-, 4- oder 6-zählig sein, so daß nur die Winkel $\frac{360}{2}, \frac{360}{3}, \frac{360}{4}, \frac{360}{6}$ und natürlich 0° in Frage kommen.

Die Beschränkung für die Winkelverhältnisse gleichwertiger trigonaler, hexagonaler und tetragonaler Achsen ist durch die Bedingung der Parallelepipedeinteilung gegeben. Es lassen sich beispielsweise keine Raumgitter konstruieren, deren senkrecht übereinander geschichtete Netzebenen in zwei einen Winkel von 120° miteinander bildenden Lagen quadratische Maschen besitzen.

Die allgemeine Ableitung zeigt folgendes (siehe z. B. *Niggli*: Geometrische Kristallographie des Diskontinuums): Ist γ der Winkel zwischen den gleichwertigen Achsen vom Drehungswinkel α , so muß das Produkt $\sin \frac{\alpha}{2} \cdot \cos \frac{\gamma}{2}$ dem Sinus eines Winkels

$\frac{\varepsilon}{2}$ entsprechen, so daß $\cos \varepsilon$ gleich ist $\frac{n}{2}$ (wobei $\pm n = 0, 1, 2$). Das heißt

$$\sin \frac{\alpha}{2} \cdot \cos \frac{\gamma}{2} = 0 \text{ oder } = \frac{1}{2} \text{ oder } = \frac{1}{2} \sqrt{2} \text{ oder } = \frac{1}{2} \sqrt{3} \text{ oder } = 1.$$

Aus dieser Beziehung, die allein die Gleichheit der Identitätsabstände in parallelen Richtungen wahr, erhält man durch Einsetzen die zu bestimmten Gyren (α bekannt) gehörigen, möglichen γ -Werte. Für Trigynen resultieren beispielsweise folgende Daten:

$$\text{Es ist } \sin \frac{\alpha}{2} = \sin 60^\circ = \frac{1}{2} \sqrt{3}$$

$$\cos \frac{\gamma}{2} = \frac{0}{\frac{1}{2} \sqrt{3}} = 0 \quad ; \quad \gamma = 180^\circ$$

$$\cos \frac{\gamma}{2} = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2} \sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad \gamma = 109^\circ 28' 16''$$

$$\cos \frac{\gamma}{2} = \frac{\frac{1}{2} \sqrt{2}}{\frac{1}{2} \sqrt{3}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}; \quad \gamma = 70^\circ 31' 44''$$

$$\cos \frac{\gamma}{2} = \frac{\frac{1}{2} \sqrt{3}}{\frac{1}{2} \sqrt{3}} = 1 \quad ; \quad \gamma = 0^\circ$$

$$\frac{1}{\frac{1}{2} \sqrt{3}} > 1, \text{ als Cosinuswert somit nicht mehr zu deuten.}$$

Wir wollen zwei n-zählige gleichwertige Achsen im Winkel von 180° (Richtung und Gegenrichtung) kurz als eine zweiseitige n-zählige Achse oder noch kürzer als n-zählige Achse schlechthin bezeichnen. Ist die Achse nur einseitig, was auch als Kombination gleichwertiger

Achsen im Winkel von 0° gedeutet werden kann, so heißt die Achse polar oder hemimorph, dem Symbol fügen wir dann auf der einen Seite einen Drehfeil bei.

Von der Tabelle 3 ausgehend können wir nun ohne weiteres alle möglichen Kombinationen von Achsen I. Art aufsuchen. Wir erhalten die verschiedenen Gruppen der Drehsymmetrie, beziehungsweise die verschiedenen Symmetrieklassen, die makroskopisch durch Drehungsachsen allein charakterisiert sind. Mit Hilfe der Sätze II bis IV auf Seite 34 bis 35 läßt sich in jedem Falle feststellen, welches die Gesamtzahl der Symmetrieelemente ist, die beim Vorhandensein gleichwertiger Achsen unter bestimmten Winkeln resultieren. Wir fügen je-
weilen eine Figur hinzu, in der die Achsen unter den betreffenden Winkeln in einem Punkte sich schneiden. Den Achsen geben wir die Symbole der zugehörigen Drehungsachsen.

Da die Symmetrieeigenschaften zusätzliche Eigenschaften sind, die den Kristallen an und für sich nicht zuzukommen brauchen, gibt es natürlich auch Kristalle ohne besondere Deckoperationen. Wir können dann konventioneller

Weise sagen, sie besitzen Monogyren. Monogonale Achsen bedeuten ja lediglich, daß nach 360° -Drehung alles wie vorher ist; das gilt natürlich für jeden Körper und ist nicht als Symmetrieeigenschaft zu bezeichnen (Klasse 1).

Den Winkeln von 0° der Tabelle 3 auf Seite 37 entsprechend erhalten wir weiterhin vier Klassen, deren einziges Symmetrieelement polare Achsen einerlei Richtung von digonaler, trigonaler, tetragonaler oder hexagonaler Art sind (Fig. 39 a—d). Es sind die Klassen 2, 3, 4 und 5. Um für die Symmetrien (insbesondere dann die Symmetriegruppen) einfache Symbole zu haben, ist es üblich, die Klasse 1 als C_1 zu bezeichnen¹⁾, die Klasse 2 mit polarer Digyre als C_2 , die Klasse 3 als C_3 (polare

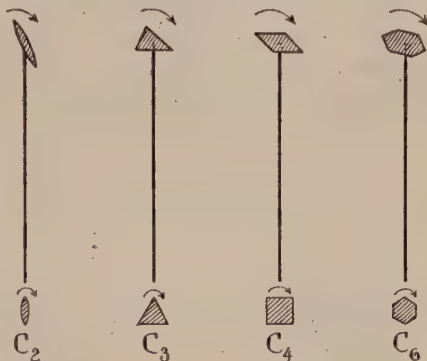
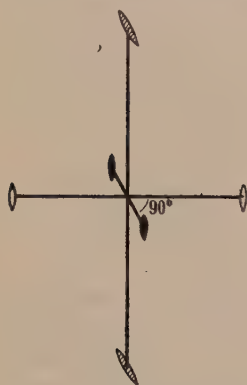


Fig. 39a. Fig. 39b. Fig. 39c. Fig. 39d.
Fig. 39a. Monoklin hemimorphe Klasse oder monoklin sphenoidische Klasse (die Richtung der digonalen Achse wird in diesem Falle nicht senkrecht, sondern von rechts nach links verlaufend gestellt). Fig. 39b. Rhomboedrisch oder trigonal tetartoedrische Klasse, trigonal pyramidale Klasse. Fig. 39c. Tetragonal tetartoedrische Klasse oder tetragonal pyramidale Klasse. Fig. 39d. Hexagonal tetartoedrische Klasse oder hexagonal pyramidale Klasse. (Klassen 2—5.)

¹⁾ C soll bedeuten, daß es sich um eine sogenannte cyklische Gruppe handelt.

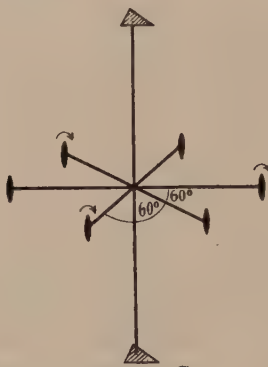
Trigyre), die Klasse 4 als C_4 (polare Tetragyre), die Klasse 5 als C_6 (polare Hexagyre).

Alle diese Achsen können aber auch zweiseitig sein (Winkel von 180° zweier gleichwertiger Achsen von Tabelle 3). Sie werden das durch Hinzufügen einer normal auf ihnen stehenden Digyre. Nach Satz IV entstehen dann weitere digonale Achsen in ganz bestimmter Zahl und unter bestimmten Winkeln. So ergeben sich vier neue Symmetrieklassen oder Symmetriegruppen (6—9). Die Gesamtverhältnisse gehen aus den Figuren 40—43 hervor. Man bezeichnet diese Symmetriegruppen mit den Symbolen¹⁾ D_2 , D_3 , D_4 und D_6 , hat jedoch D_2 auch „Vierergruppe“ genannt und ihr deshalb das Symbol V zugeordnet.



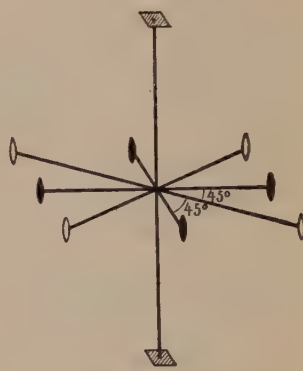
$$V = (1\uparrow + 1\downarrow + 1\circ)$$

Fig. 40. Rhombisch hemiedrische oder bisphenoidische Klasse. (Klasse 6.)



$$D_3 = (1\triangle + 3\circ)$$

Fig. 41. Rhomboedrisch oder trigonal enantiomorphe Klasse, trigonal trapezoedrische Klasse. (Klasse 7.)



$$D_4 = [1\blacksquare + (2+2)\circ]$$

Fig. 42. Tetragonal enantiomorphe oder trapezoedrische Klasse. (Klasse 8.)

In diesen Klassen bilden gleichwertige Digyren Winkel von 180° , 120° , 90° , 60° , also bereits alle Werte der Zeile 1 von Tabelle 3 (Seite 37). Nur drei in dieser Tabelle auftretende Winkelwerte gleichwertiger Achsen sind noch nicht berücksichtigt; ihnen entsprechen zwei neue Klassen 10 und 11. Die Winkel von $109^\circ 28' 16''$ beziehungsweise (Supplement) $70^\circ 31' 44''$ entsprechen den Winkeln der Raumdiagonalen eines Würfels (Fig. 44 und 45).

Der Winkel von $109^\circ 28' 16''$ ist der Winkel zweier Raumdiagonalen, die in zwei durch eine Flächendiagonale verbundenen Ecken des Würfels ausstechen. Drehung von 180° um die Winkelhalbierende bedingt die Gleichwertigkeit. Die Winkelhalbierende ist aber offenbar parallel einer Würfelkante. Es ergeben sich im ganzen (den 4 Raumdiagonalrichtungen entsprechend) 4 polare Trigyren und (den 3 Kantenrichtungen

¹⁾ D bedeutet Diedergruppe.

entsprechend) 3 Digyren (Klasse 10). Der Winkel von $70^{\circ} 31' 44''$ wird von je zwei Raumdiagonalen des Würfels gebildet, die in benachbarten (durch eine Würfelkante miteinander verbundenen) Ecken ausstechen. Die Gleichwertigkeit ergibt sich, wenn die Winkelhalbierende (das heißt eine Richtung parallel den Flächendiagonalen des Würfels) eine Digyre ist, oder wenn die Kanten des Würfels Tetragyren parallel gehen. Die Untersuchung zeigt, daß immer beides gleichzeitig der Fall sein muß, so daß zugleich die Möglichkeit dreier aufeinander senkrecht stehender Tetragyren verwirklicht wird. Im ganzen sind dann neben den 4 Trigyren und den 3 Tetragyren noch 6 den Flächendiagonalen entsprechende, unter sich gleichwertige Digyren vorhanden (Klasse 11).

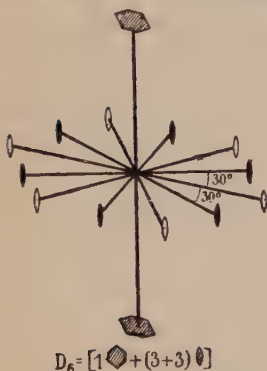


Fig. 43. Hexagonal enantiomorphe oder trapezoedrische Klasse. (Klasse 9.)

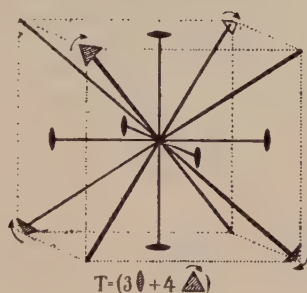


Fig. 44. Kubisch tetartoedrische Klasse. Tetraedrisch pentagondodekaedrische Klasse. (Klasse 10.)

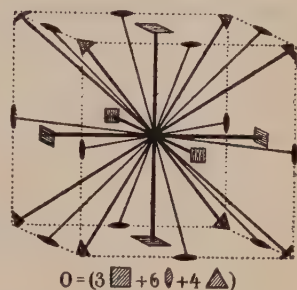


Fig. 45. Kubisch enantiomorphe Klasse. Pentagonikositetraedrische Klasse. (Klasse 11.)

In Klasse 10 stehen somit drei gleichwertige digonale Achsen aufeinander senkrecht. Gleichwertig sind sie durch vier polare trigonale Achsen, deren Richtungen den Diagonalen des durch die ersten Achsen gebildeten Würfels parallel gehen. Diese Achsengruppe wird als Tetraedergruppe mit T bezeichnet.

In Klasse 11 sind die drei aufeinander senkrechten, gleichwertigen Richtungen tetragonalen Achsen parallel (entsprechend den Winkeln von 90° , die solche Achsen nach Tabelle 3, Seite 37 bilden können). Die trigonalen Achsenscharen sind ebenfalls zweiseitig. Den 6 Flächendiagonalen-Richtungen des Würfels gehen digonale gleichwertige Achsen parallel. Man nennt die Gruppe Oktaedergruppe (O). Die O-Gruppe geht aus der T-Gruppe hervor, wenn senkrecht zu den digonalen Achsen von T digonale Achsen parallel den Flächendiagonalen des Würfels neu hinzugefügt werden. Beiderlei Gruppen verhalten sich also zueinander wie C- zu D-Gruppen.

Damit hätten wir gleichwertige Achsen unter allen in Tabelle 3 als möglich erwiesenen Winkeln kombiniert. Unter anderen als den abgeleiteten Winkeln können Achsen I. Art in homogenen Diskontinuen nicht kombiniert werden. Es lassen sich hinsichtlich verschiedener Zähligkeit und verschiedener Winkelwerte somit 11 verschiedene Klassen unterscheiden. Tabellarisch läßt sich das Ergebnis in umstehender Tabelle 4 zusammenfassen.

Tabelle 4. Achsen-

a) Symmetriechsen I. Art einer einzigen Richtung	1 Monogyre (polar) C_1 = Klasse 1	1 Digyre (polar) C_2 = Klasse 2	1 Trigyre (polar) C_3 = Klasse 3
b) Unter 90° zur Hauptachsenrichtung von a) eine Digyre		1 Digyre + 1 Digyre + 1 Digyre $D_2 = V$ = Klasse 6	1 Trigyre + 3 polare Digyren D_3 = Klasse 7

βb) Die verschiedenen Achsensymmetrien II. Art

Als Klassen mit nur einem einzigen zusammengesetzten Symmetrieelement (Symmetrieelement II. Art) kommen nach den Erörterungen von Seite 33 drei in Frage. Es sind die Klassen 12, 13, 14 mit je einer einzigen Gyroide. Die Symbolik lautet: C_1 für die Klasse mit Symmetrie-

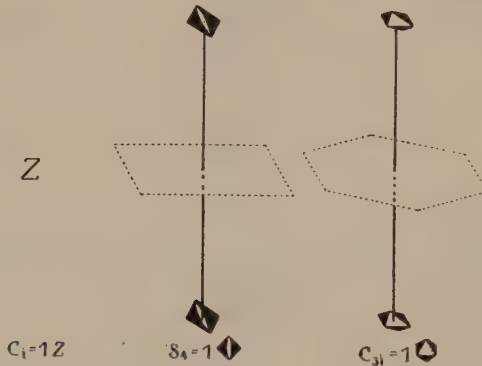


Fig. 46.

Fig. 47.

Fig. 48.

Fig. 46. Triklin holloedrische Klasse. Pinakoidale Klasse.

Fig. 47. Tetragonal tetartoedrische Klasse II. Art. Tetragonal bisphenoidische Klasse.

Fig. 48. Hexagonal tetartoedrische Klasse II. Art. Rhomboedrisch paramorphe Klasse. Rhomboedrische Klasse.

(Klasse 12—14.)

zentrum, S_4 für die Klasse mit einer Tetragyroide und $S_6 = C_{3i}$ für die Klasse mit einer Hexagyroide (= Trigyre + Symmetriezentrum) (Fig. 46, 47, 48).

Fügen wir zu den Drehspiegelachsen eine auf ihnen senkrecht stehende Digyre hinzu, so entstehen, wie die Untersuchung zeigt, sofort Spiegelebenen parallel den Gyroiden. Die diesbezüglichen Symmetriegruppen erhalten wir daher auch beim Hinzufügen von Symmetrieebenen. Von derartigem Aufbau handelt jedoch der nächste Abschnitt. Der Satz, auf den wir uns stützen, lautet:

klassen I. Art

1 Tetragyre (polar) $C_4 =$ Klasse 4	1 Hexagyre (polar) $C_6 =$ Klasse 5	3 senkrecht aufeinander stehende gleichwertige Digyren + 4 gleichwertige polare Trigyre $T =$ Klasse 10
1 Tetragyre + (2 + 2) Digyren $D_4 =$ Klasse 8	1 Hexagyre + (3 + 3) Digyren $D_6 =$ Klasse 9	3 senkrecht aufeinander stehende gleichwertige Tetragyre, 6 gleichwertige Digyren + 4 gleichwertige Trigyre $O =$ Klasse 11

Satz VI. Auf einer Drehspiegelachse senkrecht stehende, geradzählige Achsen bedingen Symmetrieebenen, die den Winkel von je zwei dieser geradzähligen, hinsichtlich der Drehspiegel-

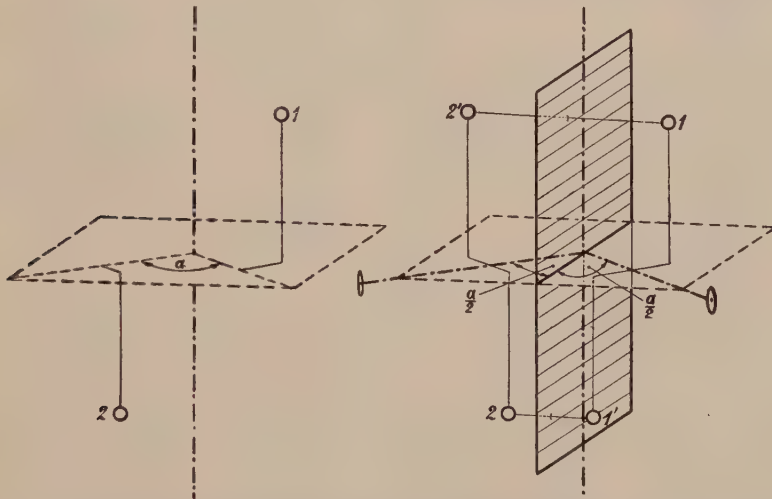


Fig. 49. Drehspiegelachse mit dazu senkrecht stehender $2n$ -zähligen Gyre bedingt zur Gyroide parallele Symmetrieebenen (Satz VI).

achsen gleichwertigen Achsen halbieren. Konstruktiv ist der Beweis durch Fig. 49 gegeben. Eine geradzählige Achse erzeugt immer Punkte in 180° Verdrehung, diese stehen dann spiegelbildlich zu solchen, welche durch die Operation der Drehspiegelachse auseinander hervorgehen. Der Satz ist umkehrbar, irgend zwei der drei Ausgangselemente bedingen das dritte.

Somit kommen als Klassen ohne Spiegelung als einfache Deckoperation nur die drei genannten in Frage.

Die Tabelle 5 faßt das Ergebnis zusammen.

Tabelle 5. Achsenklassen II. Art

c) Drehspiegelachsen einer einzigen Richtung	Digyroide in beliebiger Richtung = Symmetriezentrum $C_i = 1Z = \text{Klasse 12}$	1 Tetragyroide $S_4 = \text{Klasse 13}$	1 Hexagyroide = 1 Trigyre + 1 Z $C_{3i} = \text{Klasse 14}$
--	--	--	---

βc) Die verschiedenen Symmetrien mit Symmetrieebenen

Es bleibt uns noch übrig zu untersuchen, unter welchen Winkeln sich zu den abgeleiteten 14 Klassen Symmetrieebenen hinzufügen lassen, wodurch die Zahl der Deckoperationen erhöht wird. Fügen wir zu einer Achse

 $C_2 = 1SE$

Fig. 50. Monoklin hemiedrische Klasse. Domatische Klasse. (Klasse 15.)

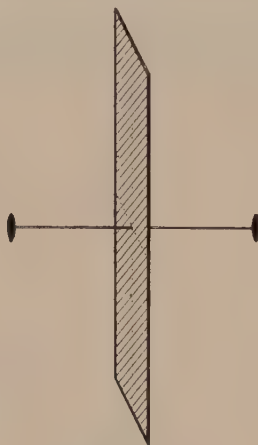
 $C_{2h} = [(1\sigma + 1SE) + Z]$

Fig. 51. Monoklin holohedrische Klasse. Monoklin prismatische Klasse. Die übliche Aufstellung ist wie bei Fig. 50, die Symmetrieebene wird hier senkrecht gestellt. (Klasse 16.)

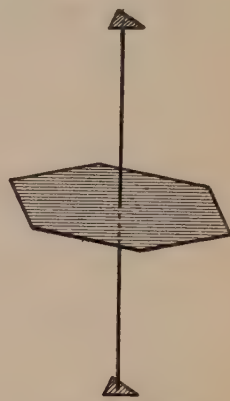
 $C_{3h} = (1\sigma + 1SE)$

Fig. 52. Trigonal paramorphe Klasse. Trigonal bipyramidale Klasse. (Klasse 17.)

unter beliebigem Winkel eine Symmetrieebene hinzu, so wird durch sie die Achse gespiegelt. Die gleichwertige Achse bildet mit der ersten den doppelten Winkel, den diese mit der Symmetrieebene einschließt. Gleichwertige Achsen können aber in homogenen Diskontinuen keine anderen Winkel bilden als die, welche bereits in den 14 aufgeführten Klassen verwirklicht sind. Daraus folgt:

Satz VII. Symmetrieebenen (Spiegelebenen) dürfen nur senkrecht oder parallel den Achsen der Klassen 1—14 hinzugefügt werden, unter Umständen halbieren sie dann auch die Winkel gleichwertiger Achsen.

Im ersteren Falle wird die Achse lediglich, wenn sie es nicht schon vorher war, zweiseitig, im zweiten Falle führt die Spiegelung sie in sich selbst über.

Zwei Sätze, deren konstruktive Beweise ebenso leicht sind wie die der früheren, geben uns über hierbei neu auftretende Symmetrieelemente Aufschluß.

Satz VIII. Von den drei Symmetrieelementen: Symmetrieebene, darauf senkrecht stehende geradzählige Achse, Sym-



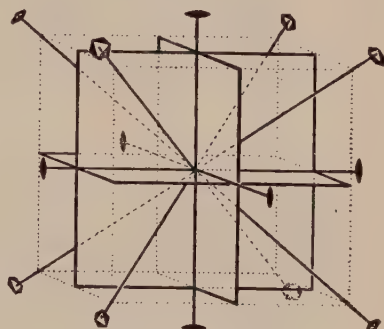
$$C_{4h} = [(1 \blacksquare + 1SE) + Z]$$

Fig. 53. Tetragonal paramorphe Klasse. Tetragonal bipyramidale Klasse. (Klasse 18.)



$$C_{6h} = [(1 \bullet + 1SE) + Z]$$

Fig. 54. Hexagonal paramorphe Klasse. Hexagonal bipyramidale Klasse. (Klasse 19.)



$$T_h = [(3 \blacksquare + 3SE) + 4 \blacklozenge]$$

Fig. 55. Kubisch paramorphe Klasse. Dyakisdodekaedrische Klasse. (Klasse 20.)

metriezentrum bedingen zwei das dritte. Es ist das ein Spezialfall von Satz VI (Seite 43).

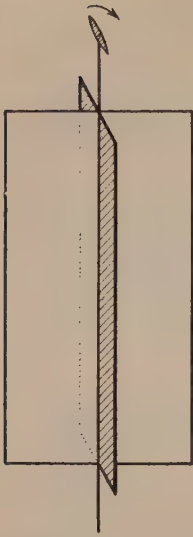
Satz IX. Die Schnittlinie zweier Spiegelebenen im Winkel von $\frac{360^\circ}{2n}$ ist die Richtung einer n-zähligen Drehungsachse,

die ihrerseits natürlich die Spiegelebenen vervielfältigt. Der Satz ist wieder so aufzufassen, daß zwei Elemente die anderen bedingen.

Somit ergeben sich folgende 18 neue Klassen.

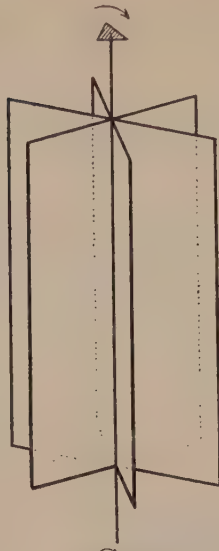
In einer Klasse 15 ist nur eine Spiegelebene einer Richtung vorhanden. Fig. 50. Man symbolisiert die Klasse mit C_s .

Fünf neue Klassen entstehen, wenn senkrecht zu den Achsen der Klassen 2, 3, 4, 5 und senkrecht zu den Digyren von Klasse 10 Symmetrieebenen hinzugefügt werden. Satz VIII zeigt, ob Symmetriezentren auftreten. Fig. 51—55. Die Achsen sind zweiseitig geworden. Es



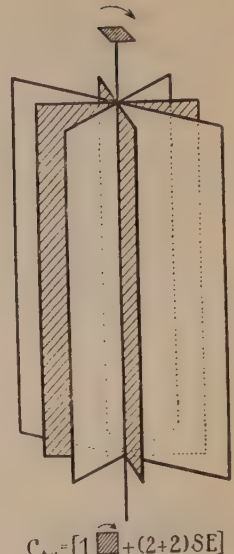
$$C_{2v} = (1\hat{\sigma} + 1SE + 1SE)$$

Fig. 56. Rhombisch hemimorphe Klasse. Rhombisch pyramidale Klasse. (Klasse 21.)



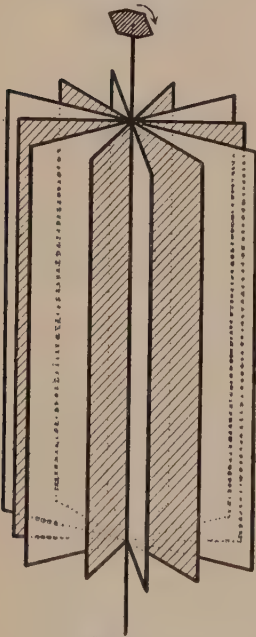
$$C_{3v} = (1\hat{\sigma} + 3SE)$$

Fig. 57. Rhomboedrisch oder trigonal hemimorphe Klasse. Ditrignonale pyramidale Kl. (Klasse 22.)



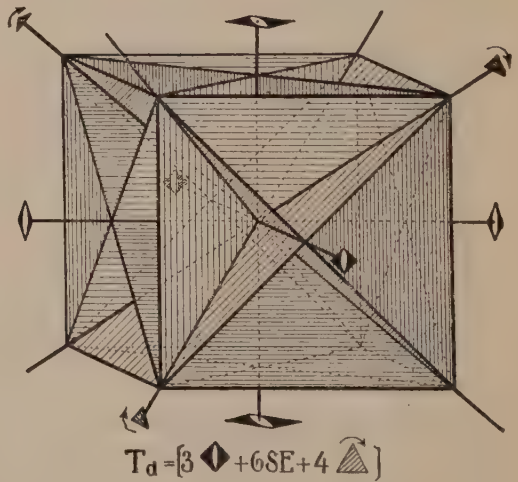
$$C_{4v} = [1\hat{\sigma} + (2+2)SE]$$

Fig. 58. Tetragonal hemimorphe Klasse. Ditetragonale pyramidale Klasse. (Klasse 23.)



$$C_{6v} = [1\hat{\sigma} + (3+3)SE]$$

Fig. 59. Hexagonal hemimorphe Klasse. Dihexagonale pyramidale Kl. (Klasse 24.)



$$T_d = [3\hat{\sigma} + 6SE + 4\hat{\sigma}]$$

Fig. 60. Kubisch hemimorphe Klasse. Hexakistetraedrische Klasse. (Klasse 25.)

sind die Klassen 16—20. In Klasse 20 sind die trigonalen Achsen + Symmetriezentrum natürlich Hexagyroiden äquivalent (siehe Seite 33). Da man die Achsen, senkrecht zu denen Symmetrieebenen hinzugefügt wurden, gewöhnlich vertikal stellt, liegen die Symmetrieebenen horizontal. Die Symbole C_{2h} (hier wird, wie wir später sehen werden und wie Fig. 51 bereits zeigt, allerdings einer andern Aufstellung der Vorzug gegeben), C_{3h} , C_{4h} , C_{6h} , T_h prägen sich so leicht ein.

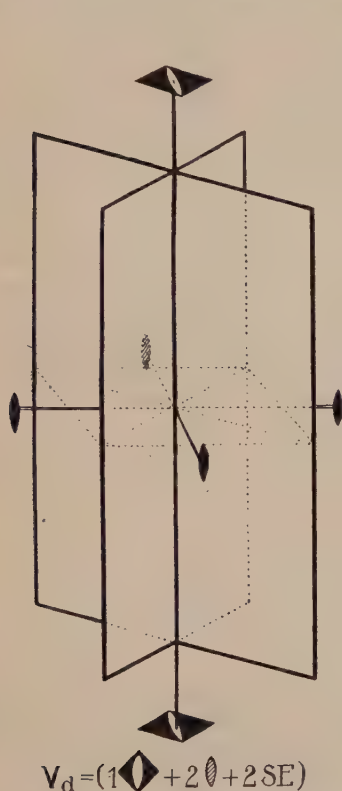


Fig. 61. Tetragonal hemiedrische Klasse
II. Art. Tetragonal (didigonal) skalenoe-
drische Klasse. (Klasse 26.)

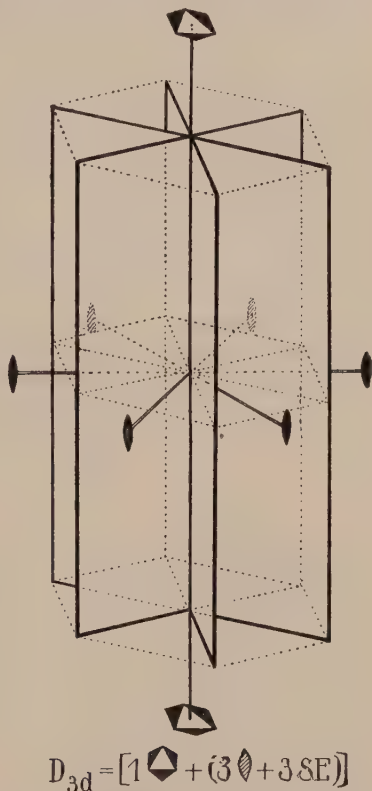
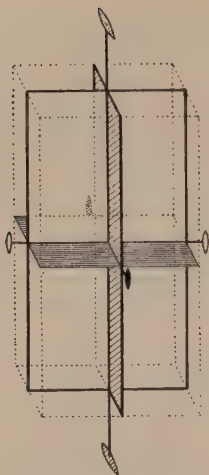


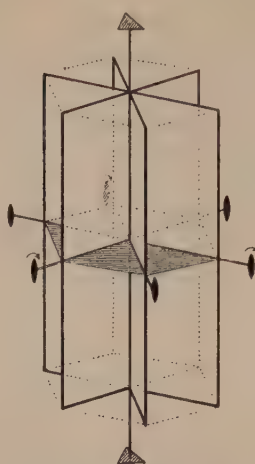
Fig. 62. Hexagonal hemiedrische Klasse
II. Art. Rhomboedrisch holoe-
drische Klasse
Ditrigonal skalenoe-
drische Klasse.
(Klasse 27.)

Fünf weitere Klassen resultieren, wenn parallel den Achsen der Klassen 2, 3, 4, 5, 10 (in Klasse 10 ohne zugleich senkrecht auf digonalen Achsen zu stehen) Symmetrieebenen hinzugefügt werden. Erhielten die Symbole der Klassen 16—20 neue Indizes h, so bekommen diese Klassen neue Indizes v (eventuell d). Satz IX gibt über neu auftretende Symmetrieelemente Aufschluß. In Klasse 25 (T_d) halbieren die Symmetrieebenen die Winkel gleichwertiger digonaler Achsen I. Art; diese werden (da sie zugleich Symmetrieebenen parallel sind) Tetragyroiden äquivalent (Satz VI) Fig. 56—60.



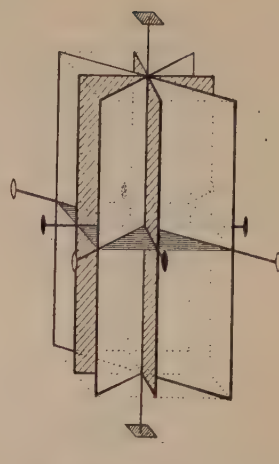
$$V_h = [(1\bar{1}0 + 1SE) + (1\bar{1}0 + SE) + (1\bar{1}0 + SE) + Z]$$

Fig. 63. Rhombisch holoedrische Klasse. Rhombisch bipyramidale Klasse.
(Klasse 28.)



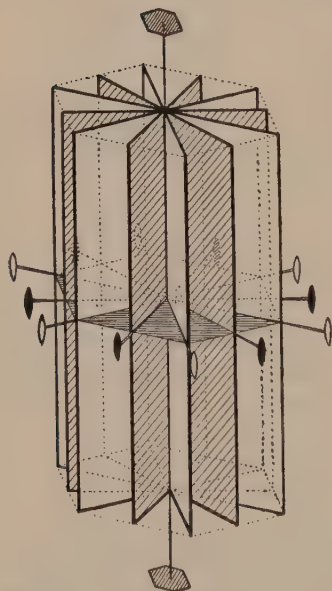
$$D_{3h} = [(1\bar{1}\bar{1} + 1SE) + (3\bar{1}0 + 3SE)]$$

Fig. 64. Trigonal holoedrische Klasse. (Hexagonal hemiedrische Kl. mit trigonaler Achse.) Ditrigonal bipyramidale Klasse. (Klasse 29.)



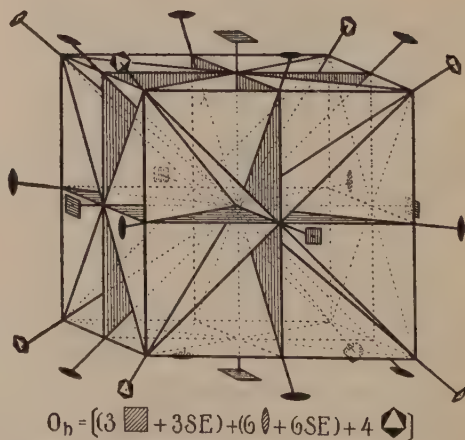
$$D_{4h} = [(1\bar{1}0 + 1SE) + (2\bar{1}0 + 2SE) + (2\bar{1}0 + 2SE) + Z]$$

Fig. 65. Tetragonal holoedrische Klasse. Ditetragonal bipyramidale Klasse.
(Klasse 30.)



$$D_{6h} = [(1\bar{1}0 + 1SE) + (3\bar{1}0 + 3SE) + (3\bar{1}0 + 3SE) + Z]$$

Fig. 66. Hexagonal holoedrische Klasse. Dihexagonal bipyramidale Klasse.
(Klasse 31.)



$$O_h = [(3\bar{1}1 + 3SE) + (6\bar{1}0 + 6SE) + 4\bar{1}1]$$

Fig. 67. Kubisch holoedrische Klasse. Hexakisoktaedrische Klasse.
(Klasse 32.)

Fügt man zu den Klassen 12, 13, 14 Symmetrieebenen hinzu, die senkrecht auf der Gyroide stehen, so werden, da die Spiegelungsoperationen nun selbst Deckoperationen sind, die Achsen II. Art zu Achsen I. Art. Es entstehen die bereits abgeleiteten Klassen C_{2h} , C_{4h} , C_{6h} . Gehen die Symmetrieebenen der Drehspiegelachse parallel, so tritt Satz VI in Funktion. Aus C_i würde die bereits abgeleitete Klasse C_{2h} entstehen; aus S_4 und C_{3i} entstehen zwei neue Klassen V_d und D_{3d} . Die Winkel, welche die Symmetrieelemente miteinander bilden, gehen aus den Fig. 61—62 hervor. (Klasse 26 und 27.)

Übrig bleibt uns nur noch, Symmetrieebenen parallel oder senkrecht zu den Achsen der Klassen 6, 7, 8, 9, 11 hinzuzufügen. Da in diesen Klassen senkrecht auf höchstzähligen Achsen digonale Achsen stehen, erzeugen nach Satz IX auf den höchstzähligen Achsen senkrecht stehende Symmetrieebenen auch parallel verlaufende und umgekehrt. Beide Möglichkeiten führen daher zu gleichen Endresultaten, fünf neue Klassen 28—32 entstehen.

Sie werden mit $D_{2h} = V_h$, D_{3h} , D_{4h} , D_{6h} , O_h symbolisiert. Zahl und Richtungen der verschiedenartigen Symmetrieelemente gehen aus den Fig. 63—67 hervor. Die mitgeteilten Sätze ermöglichen die Ableitung im einzelnen. Tab. 6 (Seite 50) faßt schließlich die Symmetrieklassen mit Spiegelebenen übersichtlich zusammen.

βd) Ergebnis

Damit sind offenbar alle Kombinationsmöglichkeiten erschöpft, sofern unsere Voraussetzung von der Raumgitterstruktur richtig ist. Wir haben ja alle damit verträglichen Kombinationen der Reihe nach dargestellt. Daß wir z. B. senkrecht zu den vier Triggyren von T oder O keine Symmetrieebenen hinzufügen können, ist leicht ersichtlich, weil dadurch wieder neue Achsen entstehen würden. (Die Triggyren stehen ja nicht selber aufeinander senkrecht.)

Sind somit die Kristalle reell homogene Diskontinuen, so müssen mit den gewöhnlichen Untersuchungsmethoden in bezug auf die Symmetrieverhältnisse nur 32 ganz genau bekannte Symmetrieklassen unterscheidbar sein.

Die Erfahrung hat dies vollkommen bestätigt, und man kannte die meisten Symmetrieklassen, bevor die Begründung in diesem Sinne erfolgte. Nie ist ein Kristall gefunden worden, der sich nicht in eine der 32 Klassen einordnen ließe. Nur von 2 Klassen sind bis jetzt erst vermutungsweise Vertreter bekannt geworden. Alle anderen finden sich in vielen Beispielen verwirklicht. Eine einzige, einfache Annahme (die Kristalle seien reell homogene Diskontinuen) gestattet uns somit, eine ungeheure Fülle von Beobachtungsmaterial verständlich zu machen, ein

Tabelle 6. Die Klassen mit Symmetrieebenen

Tabelle 6. Die Klassen mit Symmetrieebenen					
Symmetrieebenen einer Richtung $C_s = 1SE = \text{Klasse 15}$	d) Symmetrieebenen senkrecht zu den Achsen von a) der Tabelle 4	1 Digyre + 1 Spiegelebene + 1 Symmetriezentrum $C_{2h} = \text{Klasse 16}$	1 Trigyre + 1 Spiegelebene 1 Zentrum $C_{3h} = \text{Klasse 17}$	1 Tetragyre + 1 Spiegelebene + 1 Zentrum $C_{4h} = \text{Klasse 18}$	1 Hexagyre + 1 Spiegelebene + 1 Zentrum $C_{6h} = \text{Klasse 19}$ 3 Digyren + 3 Spiegelebenen + 4 Hexagyroiden (Zentrum) $T_h = \text{Klasse 20}$
	e) Symmetrieebenen parallel den Achsen von a)	1 polare Digyre + 1 Spiegelebene + 1 Spiegelebene $C_{2v} = \text{Klasse 21}$	1 polare Trigyre + 3 Spiegelebenen $C_{3v} = \text{Klasse 22}$	1 polare Tetragyre + (2 + 2) Spiegelebenen $C_{4v} = \text{Klasse 23}$	1 polare Hexagyre + (3 + 3) Spiegelebenen $C_{6v} = \text{Klasse 24}$ 3 Tetragyroiden + 6 Spiegelebenen + 4 polare Trigyren $T_d = \text{Klasse 25}$
	f) Symmetrieebenen parallel den Gyroiden	Siehe oben. C_{2h}	—	1 Tetragyroide + 2 Spiegelebenen + 2 Digyren $V_d = \text{Klasse 26}$	1 Hexagyroide + 3 Spiegelebenen + 3 Digyren (Zentrum) $D_{3d} = \text{Klasse 27}$ —
	g) Symmetrieebenen in Kombination mit Achsen von b) der Achsenklassen I. Art	(1 + 1 + 1) Digyre, senkrecht auf jeder eine Spiegelebene + Symmetriezentrum $V_h = \text{Klasse 28}$	1 Trigyre + 1 Spiegelebene, 3 Digyren mit 3 Spiegelebenen $D_{3h} = \text{Klasse 29}$	1 Tetragyre + 1 Spiegelebene, (2 + 2) Digyren mit Spiegelebenen, 1 Symmetriezentrum $D_{4h} = \text{Klasse 30}$	1 Hexagyre + 1 Spiegelebene, (3 + 3) Digyren mit (3 + 3) Spiegelebenen, 1 Symmetriezentrum $D_{6h} = \text{Klasse 31}$ 3 Tetragyren mit 3 Spiegelebenen, 6 Digyren mit 6 Spiegelebenen, 4 Hexagyroiden (Zentrum) $O_h = \text{Klasse 32}$

Schema aufzustellen, in das sich die so zahlreichen Kristalle hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften restlos einordnen lassen.

Die Symmetriegesetze¹⁾, die über die bei Kristallen vorhandenen Symmetrieverhältnisse Auskunft geben, erweisen sich als Folgegesetze aus der strukturellen Deutung des Grundgesetzes.

d) Die Symmetrieverhältnisse homogener Diskontinuen Die 230 Raumgruppen oder Raumsysteme

α. Beziehungen zwischen phaenomenologischer Kristallsymmetrie und Struktursymmetrie

Die Ableitung der 32 Klassen gründete sich auf die Annahme, daß in den Kristallen die Massenteilchen in Raumgittern angeordnet seien. Wir setzen dabei voraus, daß den äußerlich erkennbaren Symmetrieelementen auch Symmetrieelemente des homogenen Diskontinuums entsprechen. Wie die vorläufigen Untersuchungen der Seiten 25—26 gezeigt haben, treten diese Symmetrieelemente in Wirklichkeit in Parallelscharen auf, mit bestimmten endlichen Abständen zwischen den einander identischen Elementen. Jeder n -zähligen, äußerlich wahrnehmbaren Symmetrieachse muß hinsichtlich des strukturellen Baues eine Parallelschar von Achsen entsprechen, bei der Drehungen von $\frac{360^\circ}{n}$ als Deckoperationen auftreten. Jeder äußerlich wahrnehmbaren Spiegelebene muß eine Parallelschar von Symmetrieebenen strukturell koordiniert sein. Auch den Gyroiden müssen dazu parallele Scharen von Gyroiden entsprechen. Diese Parallelscharen bilden die Winkel miteinander, die wir als mit der Raumgitterstruktur einzig verträgliche festgestellt haben. Man nennt die verschiedenen Symmetrieeigenschaften aufweisenden Diskontinuen die verschiedenen Raumsysteme, oder spricht in Rücksicht auf die ihnen zukommenden verschiedenen Gruppen von Deckoperationen von verschiedenen Raumgruppen. Jeder Symmetrieklasse müssen Raumsysteme (bezw. Raumgruppen) entsprechen, in denen die äußerlich wahrnehmbaren Symmetrieelemente und die mit ihnen korrespondierenden wirklichen Parallelscharen von Symmetrieelementen gleiche Richtung haben, das heißt die gleichen Winkel miteinander bilden.

Geht durch den Raum eines homogenen Diskontinuums an irgendeiner Stelle ein Symmetrieelement, so müssen alle nicht auf diesem Symmetrieelement liegenden Punkte (bezw. Teilchen) in denjenigen Lagen als ihnen gleichwertige wieder auftreten, die durch die Deckoperation ineinander überführbar sind. Man betrachte bei-

¹⁾ Soweit sie nicht allgemeine, gruppentheoretisch deutbare, gegenseitige Bedingungssätze sind, die für alle Kombinationen von Symmetrieelementen Gültigkeit besitzen.

spielsweise die zwei Figuren 68a und 68b. Sie entsprechen Netzebenen senkrecht zu einer Parallelschar vierzähliger Achsen. Die Kreischen sollen Massenteilchen darstellen, von denen wir annehmen wollen, daß sie kugelige Gestalt besitzen. Der Unterschied zwischen beiden Figuren liegt lediglich darin, daß in Figur 68a die Massenteilchen auf den Tetragynen liegen, in Fig. 68b jedoch nicht. So ergibt sich für Fig. 68a ein einfaches quadratisches Netz identischer Punkte. Sollen jedoch die entsprechenden Punkte von Fig. 68b Durchgangspunkte von Tetragynen sein, so müssen,

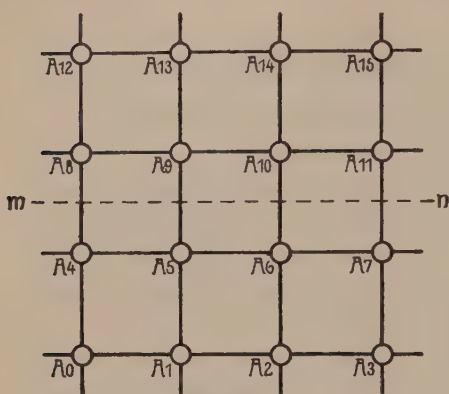


Fig. 68a.

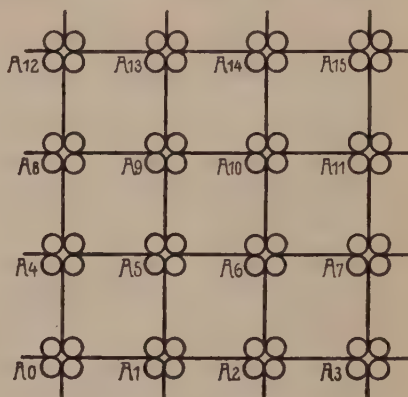


Fig. 68b.

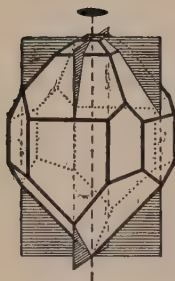


Fig. 69a.

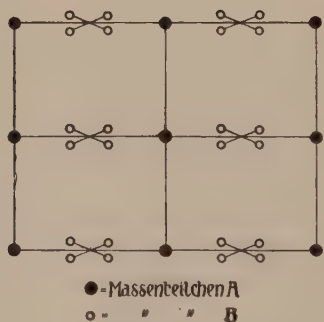


Fig. 69b.

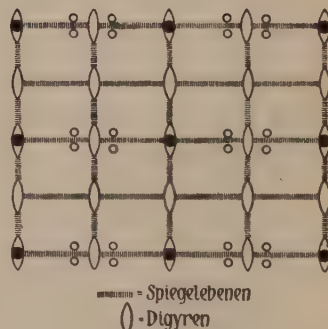


Fig. 69c.

damit die Drehungen Deckoperationen darstellen, die damit nicht zusammenfallenden Massenteilchen zu Vieren um die Tetragynen auftreten. Jedes Teilchen, wie auch der Schwerpunkt aller vier, wiederholt sich in quadratischen Netzen gleicher Periode. Wir können sagen, vier Massengitter seien ineinandergestellt, derart, daß sie einander durch Drehungen um Tetragynen als gleichwertige zugeordnet sind. Die identischen Teilchen bilden somit das gleiche quadratische Netz wie in Fig. 68a, aber die Teilchen treten auch noch in durch Drehungen gleichwertigen Lagen auf. Einen etwas allgemeineren Fall der Zuordnung von äußerlicher Kristallsymmetrie und Struktursymmetrie veranschaulichen die Figuren 69a, 69b, 69c.

Fig. 69a stellt einen Kristall der Klasse $C_{2v} = 1\bar{4} + 1SE + 1SE$ dar. Die Ebene senkrecht zur polaren Digyre zeigt die Spuren zweier auf ihr senkrecht stehender und selbst 90° miteinander bildender Symmetrieebenen. Auf dieser Ebene muß

die Massenverteilung eine derartige sein, daß Parallelscharen von normal daraufstehenden zweizähligen Achsen, sowie ein rechtwinklig sich kreuzendes System zweier Symmetrieebenenscharen erkenntlich ist. Fig. 69b kommt offenbar diese Symmetrie zu. Die Massenteilchenanordnung ist natürlich ins Unendliche fortgesetzt zu denken. Die Symmetrieelemente dieser Massenverteilung sind in Fig. 69c eingezeichnet. Es sind 2 Scharen von aufeinander senkrecht stehenden Spiegelebenen erkennbar, und alle Schnittlinien je zweier Spiegelebenen sind Digyren.

Nun ist jedoch bereits auf Seite 24 darauf aufmerksam gemacht worden, daß bei der Betrachtung der Symmetrie homogener Diskontinuen auf die Parallelverschiebung als einer möglichen distinkten Deckoperation Rücksicht zu nehmen ist. Die Operation der Parallelverschiebung bezeichnet man als Translation, und es ergibt sich sofort der Satz:

Satz X. Die einfachen Decktranslationen müssen Identitätsabstände oder Vielfache von Identitätsabständen in den betreffenden Richtungen sein.

Der Beweis erledigt sich von selbst. Durch Parallelverschiebungen von dieser Größe werden irgendwelche Punkte in identische Punkte übergeführt, wodurch Deckung eintritt. Sind die Translationslängen von anderer Größe, so fallen die Punkte in neue, nicht identische Lagen, die Operation ist keine Deckoperation.

Sind (siehe Seite 19) a , b , c der Länge und Richtung nach die drei kürzesten, nicht in einer Ebene liegenden Identitätsabstände, so werden vektoriell alle einfachen Decktranslationen durch die Beziehung $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ umfaßt, wobei u , v , w irgendwelche positive oder negative ganze Zahlen darstellen. Die einfachen Decktranslationen bilden somit

wiederum eine zusammengehörige Gruppe, die über den speziellen Periodenbau eines homogenen Diskontinuums Auskunft gibt (Translationsgruppe).

Ist nun die Parallelverschiebung als distinkte Deckoperation vorhanden, so folgt logischer Weise, daß auch zusammengesetzte Deckoperationen von der Art:

Parallelverschiebung + Drehung = Schraubung und

Parallelverschiebung + Spiegelung = Gleitspiegelung

möglich sind. In diesen Fällen sind jedoch die in Frage kommenden Parallelverschiebungen für sich allein nicht Deckoperationen, sondern erst in den genannten Kombinationen. Diesen beiden zusammengesetzten, strukturell möglichen Deckoperationen müssen wir uns nun zuwenden.

§. Die Schraubung

Figur 70 ist ähnlich der Figur 68b auf Seite 52. Wiederum stellen die Kreise kugelförmige, gleichartige Massenteilchen dar. Aber (die

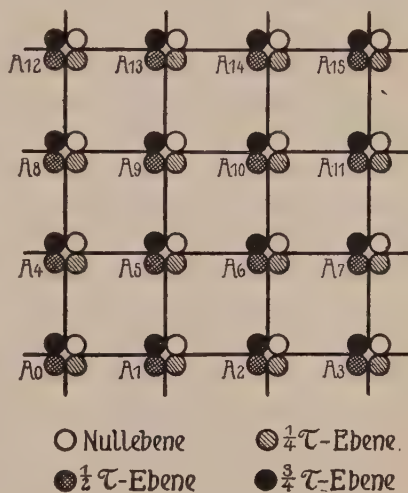


Fig. 70. Homogenes Diskontinuum mit vierzähligen Schraubenachsen (Tetrahelicogynen).

verschiedene Schraffur soll das andeuten) die Zentren von je vier zusammengehörigen Teilchen liegen nicht in ein und derselben Ebene (die Figur stellt die Projektion der Teilchen in die Zeichenebene dar). Vier in gleichen Abständen übereinanderliegende Massenebenen sind zu unterscheiden. In der Grundebene liegen die weißgelassenen Kreischen, im Abstände $\frac{\tau}{4}$ darüber die schwachschraffierten, im Abstände $\frac{2\tau}{4}$ die stark-

schraffierten und im Abstände $\frac{3\tau}{4}$ die ausgefüllten Kreischen. Nach τ selbst würde wieder eine der Grundebene analog gebaute Ebene folgen usw. Sowohl in der Ebene, wie normal dazu, wäre die Wiederholung bis ins Unendliche fortgeführt zu denken.

Die regelmäßige, symmetrische Anordnung eines derartigen Raumgittersystems ist evident. Wiederum finden wir, daß je vier in den Massenebenen liegende, jeweiligen senkrecht aufeinander stehende Richtungen gleiche Identitätsabstände besitzen. Die Drehung von 90° um eine Normale durch die *A*-Punkte stellt aber für sich allein keine Deckoperation mehr dar, denn nach einer Drehung würden die entsprechenden Teilchen nicht aufeinander, sondern in Abständen von $\frac{n\tau}{4}$ übereinander fallen. Man müßte schon um viermal $90^\circ = 360^\circ$ drehen, um Deckung zu erreichen. Andererseits ist die Parallelverschiebung um $\frac{\tau}{4}$ senkrecht zur Ebene keine Decktranslation, sondern erst die Translation um τ , den Identitätsabstand normal zu der gezeichneten Ebene, würde eine solche sein.

Denkt man sich nun aber die Drehung um 90° und die Parallelverschiebung von $\frac{\tau}{4}$ gleichzeitig ausgeführt, so fallen offenbar alle ersten Teilchen auf die zweiten Teilchen, alle zweiten Teilchen auf die dritten Teilchen, alle dritten Teilchen auf die vierten Teilchen; vollständige Deckung tritt ein. Zu gleichem Ziele gelangt man bei Drehung von $90^\circ + 90^\circ = 180^\circ$ und gleichzeitiger Verschiebung um $\frac{\tau}{4} + \frac{\tau}{4} = \frac{2\tau}{4}$, ebenso bei Drehung von 270° und Parallelverschiebung um $\frac{3\tau}{4}$. Jede Weiterdrehung um 90° verbunden mit einer Parallelverschiebung um $\frac{\tau}{4}$ stellt somit eine Deckoperation dar. Die zusammengesetzte Bewegung kann als Schraubung bezeichnet werden; die in den *A*-Punkten einstechenden Symmetrieachsen werden Schraubachsen, und zwar in diesem Falle vierzählige oder tetragonale Schraubachsen, Tetrahelicogyren genannt.

Der kleinste Drehwinkel bestimmt also auch hier die Zähligkeit.

Bei der den Schraffuren in Fig. 70 gegebenen Deutung mußten wir mit der Parallelverschiebung von $\frac{\tau}{4}$ eine Drehung von 90° im Uhrzeigersinne (von oben gesehen) ausführen, um Deckstellung zu erhalten. Deuten wir die Schraffuren im entgegengesetzten Sinne (das ausgefüllte Kreischen der untersten, das leergelassene der im Abstände $\frac{3\tau}{4}$ darüberliegenden Ebene angehörig), so müßte die zur Parallelverschiebung $\frac{\tau}{4}$ gehörige Drehung im entgegengesetzten Sinne erfolgen. Es mag gut sein, zwei derartig sich verschieden verhaltende Achsen gesondert nebeneinander zu zeichnen (Fig. 71).

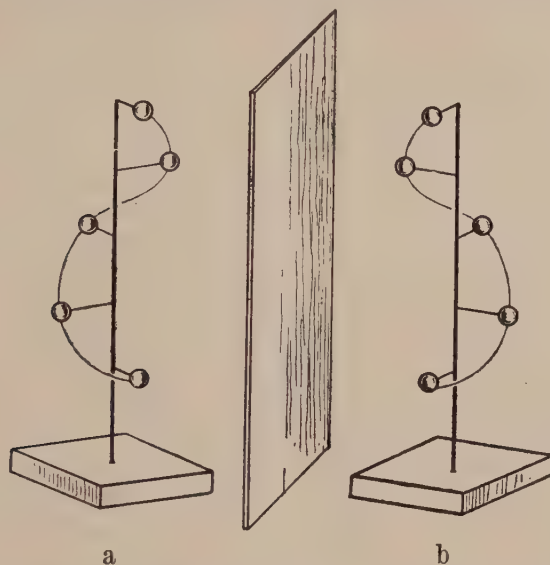


Fig. 71: Linke (71a) und rechte (71b) vierzählige Schraubenachse.

Der Unterschied in den Deckbewegungen entspricht dem Unterschied zwischen linkem und rechtem Windungssinne von Schrauben. Deshalb nennt man auch die Achse 71a linke, die Achse 71b rechte tetragonale Schraubenachse. Die Anordnungen der Teilchen um die Achsen sind, wie Fig. 71a und b zeigt, spiegelbildlich zueinander in bezug auf eine außenstehende, zwischen beiden Achsen sich befindliche Spiegelebene. Zwei Figuren oder Gebilde, die in einem derartigen Verhältnis zueinander stehen (z. B. auch linke und rechte Hand), nennt man einander enantiomorph.

Haben wir so am Beispiel der vierzähligen Achse den Begriff der Schraubung (Schraubenachse) erläutert, so gilt es die allgemeine Frage zu beantworten, welcher Art die mit homogenen Diskontinuen verträglichen Schraubenachsen sein können. Die Drehwinkel können ebenfalls nur 60° , 90° , 120° oder 180° betragen, denn hinsichtlich der Identitätsabstände bleibt sich für eine n-zählige Schraubenachse alles gleich, wie für eine n-zählige Drehungsachse. Die zusätzliche Parallelverschiebung spielt keine Rolle, da in parallelen Richtungen die Identität

tätsabstände einander gleich sein müssen. Nennen wir die mit der kleinstmöglichen Drehung verbundene Translation an einer Schraubensachse Schraubungskomponente, so ergibt sich weiterhin folgender Satz:

Satz XI. Die Schraubungskomponenten einer n -zähligen Achse können nur $\frac{1}{n}$ des Identitätsabstandes in der Achsenrichtung oder eines Vielfachen davon sein.

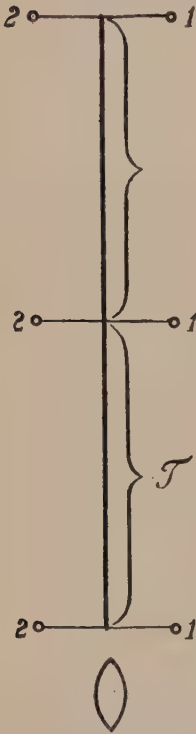


Fig. 72a.

Digonale Drehungsachsen und Schraubenachsen und ihre Symbole.

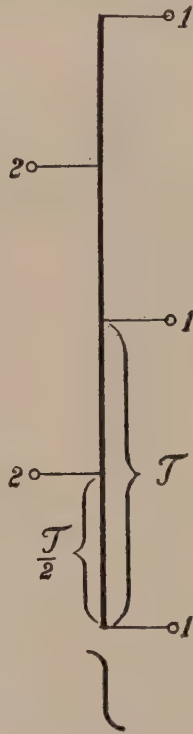


Fig. 72b.

Wird die Operation der Schraubung n -mal nacheinander im gleichen Sinne ausgeführt, so beträgt der Gesamtdrehwinkel 360° , das ursprüngliche Element wird in ein Element von identischer Lage übergeführt. Identische Lagen aber finden sich in den Identitätsabständen oder Perioden (τ) längs der Achsenrichtung übereinander. Der n -te Teil des vollständigen Schraubungsganges muß daher zugleich der n -te Teil einer Achsenperiode, bezw. eines Vielfachen davon sein.

Es läßt sich ferner zeigen, worauf hier nicht näher eingegangen zu werden braucht, daß eine n -zählige Achse ($n-1$) verschiedenartige Schraubenachsen zuläßt mit den zur kleinsten Drehung im Uhrzeigersinn gehörigen Schraubungskomponenten $\frac{\tau}{n}$, $\frac{2\tau}{n}$, $\frac{3\tau}{n}$, \dots , $\frac{(n-1)\tau}{n}$, wobei τ

die Periode in der Achsenrichtung ist. Faßt man die Drehungsachsen als Schrauben-

achsen mit der Schraubungskomponente 0 auf, so ergibt sich folgender, leicht einzuprägender Satz:

Satz XII. Mit homogenen Diskontinuen verträglich sind n durch die Größe der Schraubungskomponenten voneinander unterscheidbare, gleichzählige Achsenarten, wenn n die Zähligkeit der Achsen darstellt.

Digonale Achsen (Fig. 72) gibt es zweierlei, eine Drehungsachse und eine Schraubenachse. Die Drehungsachse (Fig. 72a) führt den Punkt 1 in den auf

gleicher Achsenhöhe befindlichen Punkt 2 über. (Drehungswinkel = 180° .) Im Identitätsabstände τ müssen beide Punkte sich in gleicher Lage wiederholen. Die Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{\tau}{2}$ ist in Fig. 72b dargestellt. Der Punkt 1 befindet sich nun nach 180° Drehung um $\frac{\tau}{2}$ verschoben. Die Operation zweimal ausgeführt, bringt den Punkt 1 mit dem nächstliegenden identischen Punkt 1 zur Deckung. Ein Windungssinn ist hier nicht erkennbar, beziehungsweise Rechts-

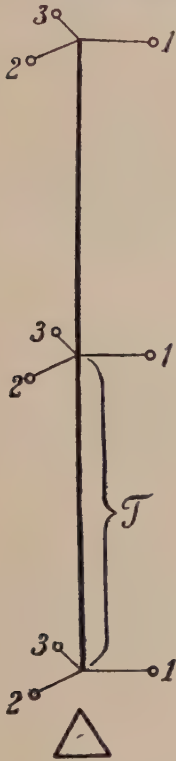


Fig. 73a.

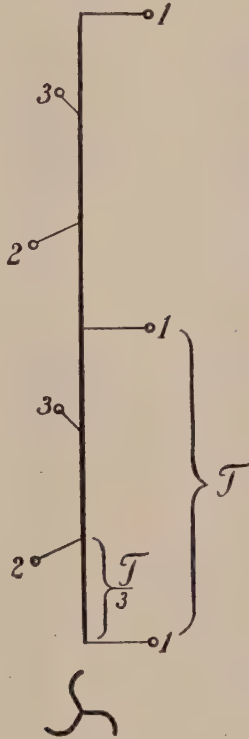


Fig. 73b.

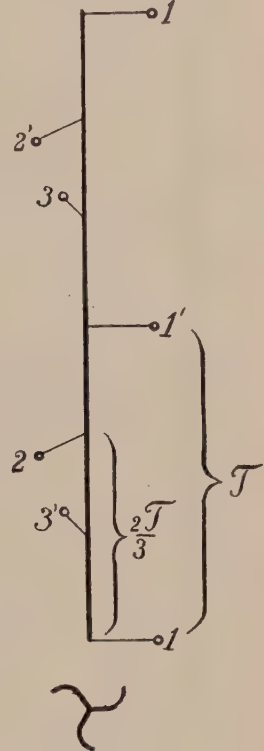


Fig. 73c.

Trigonale Drehungsachsen und Schraubenachsen und ihre Symbole.

und Linkswindung sind gleichzeitig vorhanden. Eine digonale Schraubenachse mit der Schraubungskomponente τ ist wieder einer digonalen Drehungsachse äquivalent, da die Identitätsbeziehungen jedem 1 ein 2 in gegenüberliegender Lage zuordnen und umgekehrt.

Trigonale Achsen gibt es dreierlei (Fig. 73 a, b, c), eine Drehungsachse, eine linksgewundene und eine rechtsgewundene Schraubenachse. (Der kleinste Drehwinkel ist $120^\circ = \frac{360^\circ}{3}$). Die rechte kann als linke Schraubenachse mit einer Schraubungs-

komponente von $\frac{2\tau}{3}$ angesehen werden. Die durch eine derartige Schraubenoperation auseinander hervorgehenden Punkte besitzen in Fig. 73 c keine Striche. 1, 2, 3, 1... stellen die Schraubenbewegung dar. Da zu jedem Punkt in der Entfernung τ ein iden-

tischer Punkt gehört, stellen sich die gestrichenen Lagen $3', 1', 2' \dots$ von selbst ein und verleihen der Achse den Charakter einer rechtsgewundenen Schraube mit $\frac{\pi}{3}$ als Schraubungskomponente. Die Symbole sind leicht verständlich.

In gleicher Weise läßt sich zeigen, daß es viererlei tetragonale und sechserlei hexagonale Achsen gibt, von denen jeweiligen eine der schon bekannten Drehungsachse entspricht. Die Figuren 74a bis d und 75a bis f geben über die Achsen und ihre Symbole Auskunft.

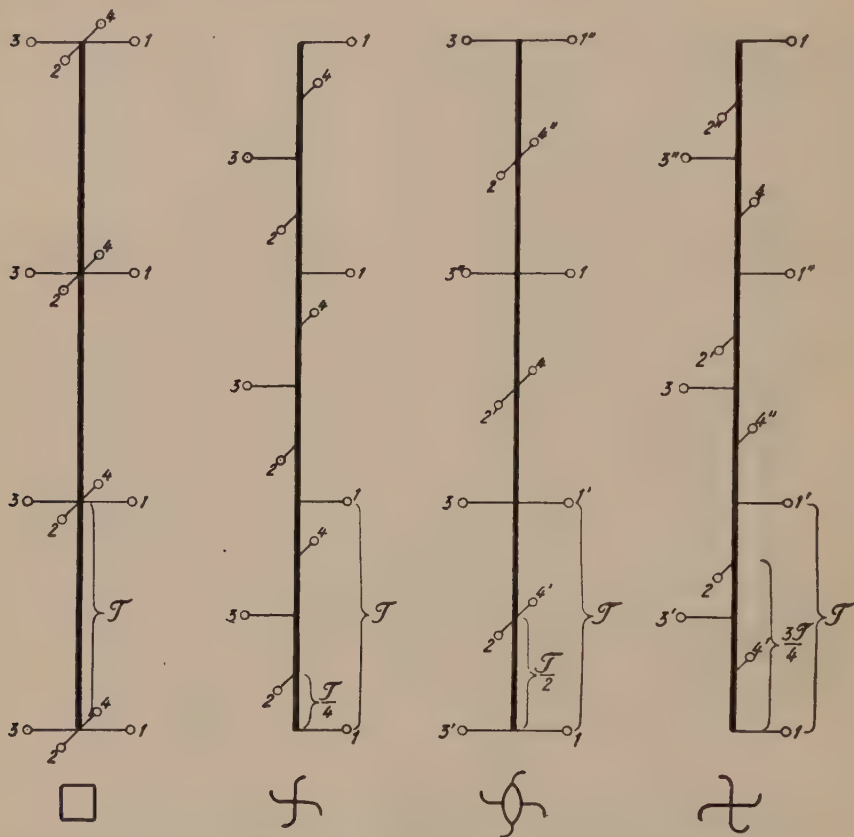


Fig. 74a.

Fig. 74b.

Fig. 74c.

Fig. 74d.

Tetragonale Drehungsachsen und Schraubenachsen und ihre Symbole.

Denken wir uns nun ein Diskontinuum, das statt einer Parallelschar n -zähliger Drehungsachsen eine Parallelschar n -zähliger Schraubenachsen besitzt. Der einzige Unterschied liegt dann darin, daß zu den Drehungen als Deckoperationen noch kleine Parallelverschiebungen vom Bruchteil eines Identitätsabstandes längs der Achsenrichtung gehören. Da wir phaenomenologisch diese Abstände als solche überhaupt nicht erkennen können, werden wir rein äußerlich in der Symmetrie einen Unterschied nicht wahrnehmen. Auf's Scheinkontinuum bezogen lassen sich Schraubenachsen von gleichzähligen

Drehungsachsen nicht unterscheiden. Raumsysteme, die sich nur dadurch voneinander unterscheiden, daß die Achsen bei gleicher Zähligkeit verschiedene Schraubungskomponenten

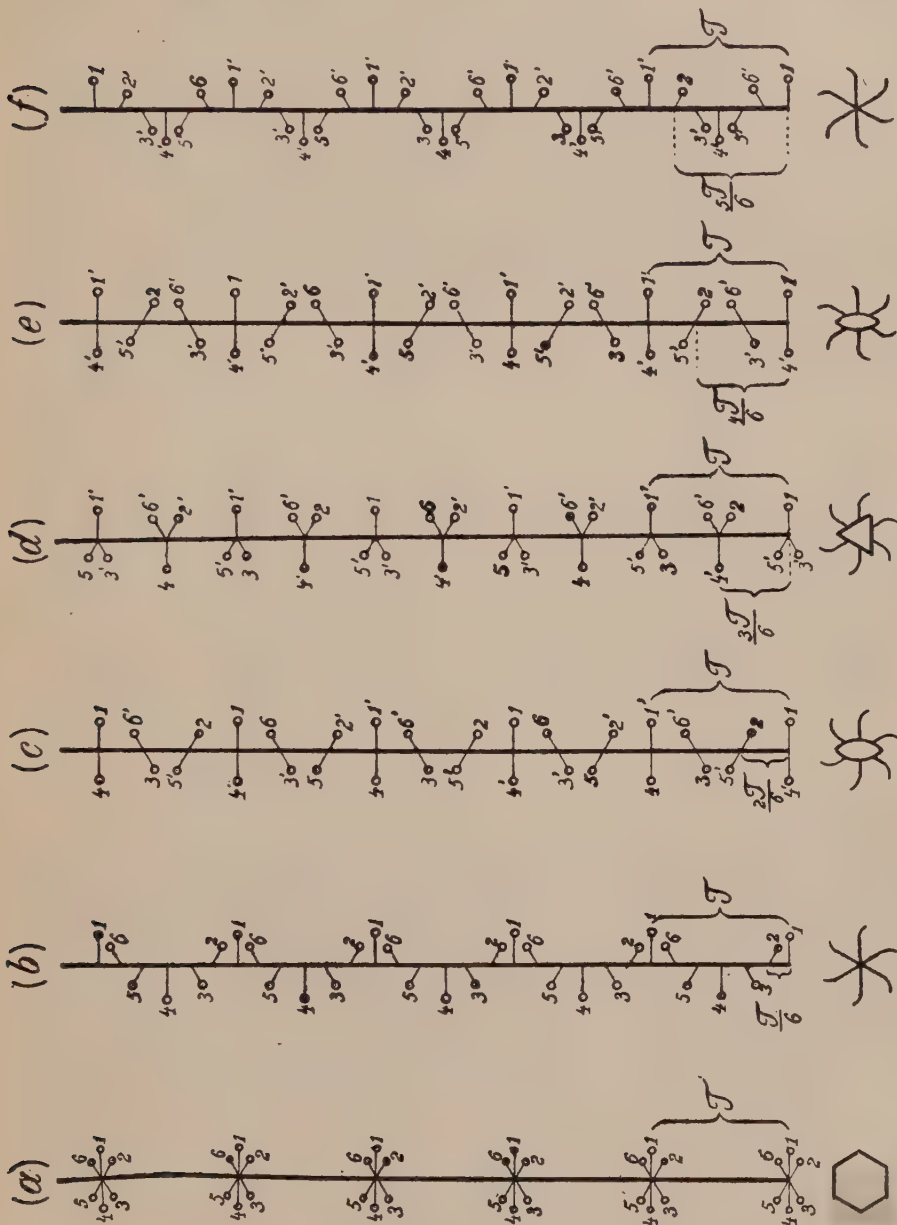


Fig. 75f.

Fig. 75e.

Fig. 75d.

Fig. 75c.

Fig. 75b.

Fig. 75a.

Hexagonale Drehungsachsen und Schraubenachsen mit ihren Symbolen.

aufweisen, besitzen für gewöhnliche Betrachtungsweise die gleiche, durch Drehungsachsen darstellbare Symmetrie, sie gehören zur gleichen Symmetrieklasse.

Da bei der Ableitung der möglichen Achsenkombinationen nur die Zähligkeiten und Identitätsabstände in Frage kamen, können die Schraubenachsen besitzenden Parallelscharen auch nicht andere Winkel miteinander bilden als gleichzählige Drehungsachsen. Die Möglichkeit des Auftretens von Schraubenachsen statt Drehungsachsen erhöht daher nicht die Mannigfaltigkeit der phaenomenologisch wahrnehmbaren Symmetrieklassen. Sie hat indessen zur Folge, daß, auf das homogene Diskontinuum bezogen, die Variabilität in den Symmetrieverhältnissen und dadurch auch in den Anordnungen gleichwertiger Teilchen eine größere wird. Einer Symmetrieklasse können mehrere Raumsysteme entsprechen, die sich voneinander unterscheiden durch die Art der Achsen (nicht aber deren Zähligkeit und Richtung), die sie besitzen.

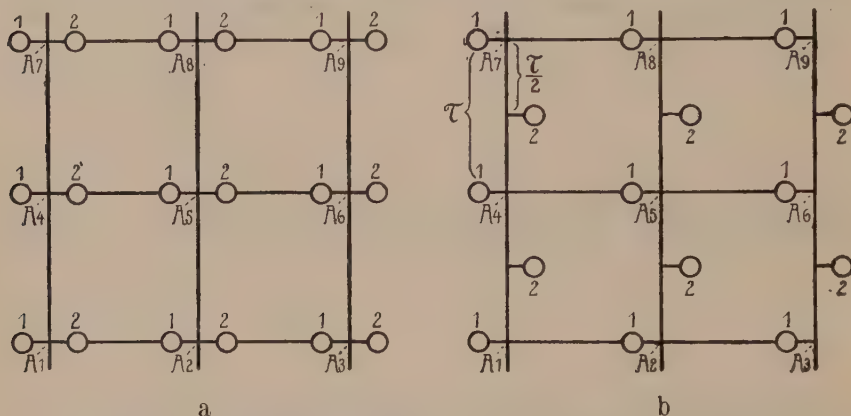


Fig. 76. Spiegelebenen (76a) und Gleitspiegelebenen (76b).

Die im ganzen vorhandenen Deckoperationen eines Raumsystems bilden wiederum eine zusammengehörige Gruppe. Die Symmetrieelemente bedingen sich in ihrer Lage gegenseitig. Wie sich die Parallelscharen schneiden müssen, läßt sich mit Hilfe besonderer Sätze ableiten. Auch die Beschaffenheit der Parallelscharen selbst, die nicht nur aus identischen, sondern auch aus nichtidentischen Symmetrieelementen bestehen, ist auf geometrische Weise deduzierbar. Es kann beispielsweise eine Parallelschar gleichzeitig Drehungsachsen und Schraubenachsen besitzen. Auskunft über alle derartigen Verhältnisse gibt eine „Geometrische Kristallographie des Diskontinuums“, wie sie schon in des Verfassers gleichnamigem Buch vorliegt.

Im ganz gleichen Verhältnis wie Schraubung zur Drehung, steht die Gleitspiegelung zur Spiegelung.

7. Die Gleitspiegelung

Es wird keine Schwierigkeiten bereiten, zu erkennen, daß in Fig. 76a die auf der Netzebene senkrecht stehenden Ebenen mit den Spuren $A_1 A_7$; $A_2 A_8$; $A_3 A_9$ usw. Spiegelebenen sind. Jedes Teilchen 1 wird durch die Spiegelung in ein Teilchen 2 übergeführt und umgekehrt.

Die Teilchen 1 und 2 bilden jeweilen für sich Netze, die dem gezeichneten kongruent (doch parallel verschoben) sind.

Das letztere nimmt man ebenfalls in Fig. 76b wahr. Auch hier gehört zu jedem Teilchen 1 in gleichem Abstand auf der andern Seite der oben genannten Ebenen ein Teilchen 2. Die Spiegelung für sich an diesen Ebenen würde aber keine Deckoperation sein, ebensowenig eine Parallelverschiebung um $\frac{\tau}{2}$ für sich. Wir sehen jedoch deutlich, daß linke und rechte Seite der oben genannten Ebenen spiegelbildlich zueinander stehen, wenn mit der Spiegelung gleichzeitig um $\frac{\tau}{2}$ parallel verschoben wird. In der Tat, spiegeln wir beispielsweise die linke Seite der Normalebene mit der Spur $A_2 A_3$ an dieser Ebene unter gleichzeitiger Translation von $\frac{\tau}{2}$, so fällt jedes Teilchen 1 auf ein Teilchen 2, das Diskontinuum kommt mit sich selbst zur Deckung. Spiegeln wir unter gleichsinniger Parallelverschiebung von $\frac{\tau}{2}$ zurück, so fallen die ursprünglichen Teilchen 1 wieder auf Teilchen 1, die Teilchen 2 auf Teilchen 2. Ausgangsgebilde und Operationsprodukt decken sich. Derartige Deckoperationen heißen Gleitspiegelungen, die zugehörigen Symmetrieebenen werden Gleitspiegelebenen genannt.

Satz XIII. Die kleinste zu einer Gleitspiegelung gehörige Parallelverschiebung soll Gleitkomponente genannt werden. Sie muß immer der Hälfte des Identitätsabstandes in der Gleitrichtung gleich sein.

Phaenomenologisch lassen sich Gleitspiegelebenen wiederum nicht von Spiegelebenen unterscheiden. Es gelten für sie, hinsichtlich der Winkel, die sie untereinander oder mit Achsenscharen bilden können, auch genau die gleichen Gesetze wie für Spiegelebenen. Die einer äußerlich wahrnehmbaren Spiegelebene parallel gehende Schar von Symmetrieebenen kann somit strukturell eine Schar von Spiegelebenen, eine Schar von Gleitspiegelebenen oder eine Schar von Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen sein. Das erhöht die Mannigfaltigkeit der einer Symmetrieklasse entsprechenden Raumsysteme um ein weiteres, ohne die Zahl der Symmetrieklassen zu verändern.

3. Die 230 Raumsysteme

Die genaue Untersuchung unter Berücksichtigung der Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen zeigt, daß es im ganzen 230 verschiedenartige Raumgruppen oder Raumsysteme gibt. Sie unterscheiden sich durch die Art der ihnen zukommenden Deckoperationen oder Symmetrieelemente. Faßt

man diejenigen Raumsysteme in Klassen zusammen, die sich voneinander nur dadurch unterscheiden, daß die Achsen gleicher Richtung Schraubenachsen oder Drehungsachsen, die Symmetrieebenen Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen sind, so erhält man die im vorhergehenden Abschnitt abgeleiteten 32 Klassen. Sie sind das phaenomenologisch einzig erkennbare, und die ihnen äußerlich zukommenden Symmetrieelemente sind die dort verzeichneten.

Den zu einer Klasse gehörigen Raumsystemen gibt man die gleichen Symbole wie den Klassen, schreibt indessen den Hauptbuchstaben gotisch. Die verschiedenen Raumsysteme innerhalb einer Klasse numeriert man nach einem bei der Ableitung benutzten Prinzip. So bedeutet beispielsweise \mathbb{C}_2^1 ein Raumsystem mit einer Schar polarer zweizähliger Drehungsachsen, \mathbb{C}_2^2 ein Raumsystem mit einer Parallelschar polarer zweizähliger Schraubenachsen, \mathbb{C}_2^3 ein Raumsystem, dessen Parallelschar zweizähliger Achsen sowohl Drehungsachsen wie Schraubenachsen enthält. Alle drei Raumsysteme gehören der Raumsystemklasse \mathbb{C}_2 an und korrespondieren phaenomenologisch mit der Symmetrieklasse C_2 . Die Art und Weise, wie sich die 230 Raumsysteme auf die 32 Klassen verteilen, geht aus Tabelle 7 hervor.

Tabelle 7. Raumsysteme und Kristallklassen

Auf Diskontinuum bezogen		Aufs Scheinkontinuum bezogen Klasse	Auf Diskontinuum bezogen		Aufs Scheinkontinuum bezogen Klasse
Klasse	Zahl der zugehörigen Raumsysteme oder Raumgruppen		Klasse	Zahl der zugehörigen Raumsysteme oder Raumgruppen	
\mathbb{C}_1	1	C_1	\mathbb{C}_{3h}	1	C_{3h}
\mathbb{C}_2	3	C_2	\mathbb{C}_{4h}	6	C_{4h}
\mathbb{C}_3	4	C_3	\mathbb{C}_{6h}	2	C_{6h}
\mathbb{C}_4	6	C_4	\mathbb{I}_h	7	T_h
\mathbb{C}_6	6	C_6	\mathbb{C}_{2v}	22	C_{2v}
\mathbb{I}	5	T	\mathbb{C}_{3v}	6	C_{3v}
\mathbb{S}	9	V	\mathbb{C}_{4v}	12	C_{4v}
\mathbb{D}_2	7	D_2	\mathbb{C}_{6v}	4	C_{6v}
\mathbb{D}_4	10	D_4	\mathbb{I}_d	6	T_d
\mathbb{D}_6	6	D_6	\mathbb{S}_d	12	V_d
\mathbb{O}	8	O	\mathbb{D}_{3d}	6	D_{3d}
\mathbb{C}_i	1	C_i	\mathbb{S}_h	28	V_h
\mathbb{C}_4	2	S_4	\mathbb{D}_{3h}	4	D_{3h}
\mathbb{C}_{3i}	2	C_{3i}	\mathbb{D}_{4h}	20	D_{4h}
\mathbb{C}_s	4	C_s	\mathbb{D}_{6h}	4	D_{6h}
\mathbb{C}_{2h}	6	C_{2h}	\mathbb{O}_h	10	O_h
Total 32			Total 230		Total 32

Um auch durch die Anschauung einen Begriff zu geben von der Symmetrie der Raumsysteme und ihrer Beziehung zur phaenomenologisch wahrnehmbaren Kristallsymmetrie, seien zwei Beispiele betrachtet.

1. Die Symmetrieklasse C_{2h} ist (siehe Seite 44) ausgezeichnet durch Spiegelebenen, darauf senkrecht stehende Digyren und Symmetriezentren. Strukturell müssen

also Parallelscharen von Symmetrieebenen einer Lage, Parallelscharen von zweizähligen Achsen einer Richtung und Scharen von Symmetriezentren wahrnehmbar sein. Die Symmetrieebenen können Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen oder beides sein, die

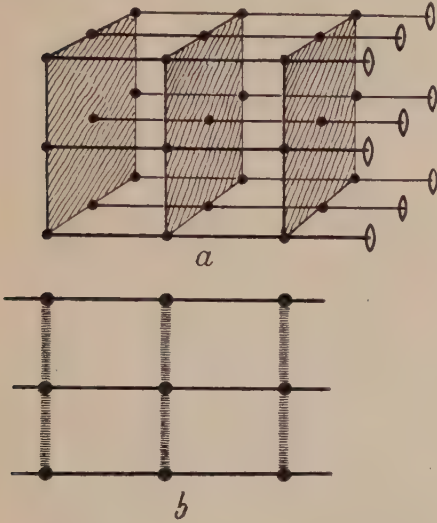


Fig. 77. C_{2h}^1 .

Fig. 77a = perspektivische Darstellung.

Fig. 77b = Projektion auf Basisfläche.

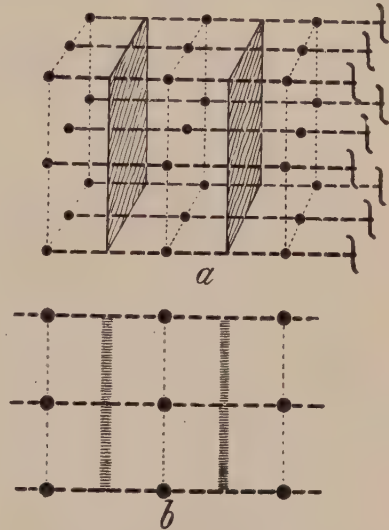


Fig. 78. C_{2h}^2 .

Fig. 78a = perspektivische Darstellung.

Fig. 78b = Projektion auf Basisfläche.

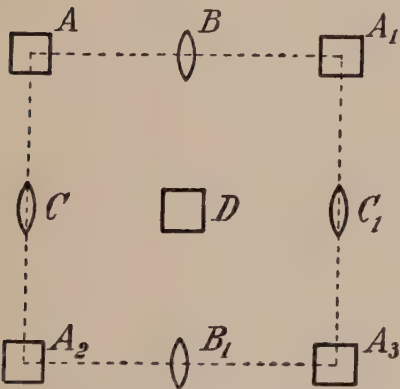


Fig. 79. C_4^1 Durchstoßpunkte der Achsen auf der Basisfläche.

(A und D = tetragonale Drehungsachsen; B und C = digonale Drehungsachsen.)

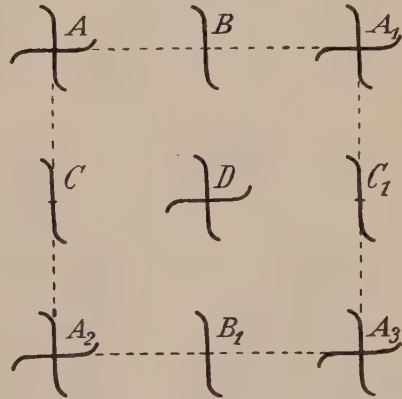


Fig. 80. C_4^2 Durchstoßpunkte der Achsen auf der Basisfläche.

(A und D = rechte tetragonale Schraubachsen; B und C = digonale Schraubachsen.)

zweizähligen Achsen Drehungsachsen, Schraubachsen oder beides. Zwei verschiedene Raumsysteme sind in den Figuren 77a, b und 78a, b skizziert, wobei die gesamte Verteilung der Symmetrieelemente ins Unendliche mit gleicher periodischer Wiederholung fortgesetzt zu denken ist.

In beiden gezeichneten Fällen treten Spiegelebenen auf, deren Lage jedoch zu den Symmetriezentren, je nachdem ob Drehungsachsen oder Schraubenachsen vorhanden sind, eine verschiedene ist. In der Projektion auf die Basisfläche sind die Spuren der

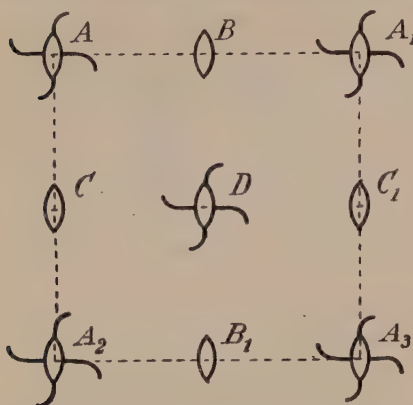


Fig. 81. \mathcal{C}_4^h Durchstoßpunkte der Achsen auf der Basisfläche.

(A und D = tetragonale Schraubenachsen und digonale Drehungsachsen;

B und C = digonale Drehungsachsen.)

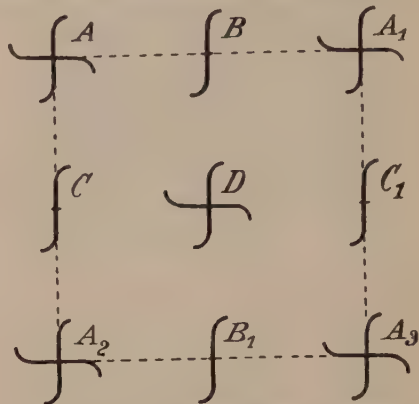


Fig. 82. \mathcal{C}_4 Durchstoßpunkte der Achsen auf der Basisfläche.

(A und D = linke tetragonale Schraubenachsen; B und C = digonale Schraubenachsen.)

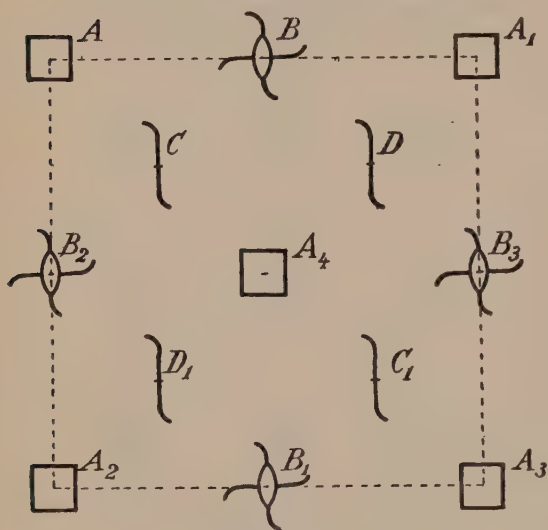


Fig. 83. \mathcal{C}_4^h .

Durchstoßpunkte der Achsen auf der Basis bei innenzentriertem Elementarparallelepiped. Achsensymbolik wie in den vorhergehenden Figuren.

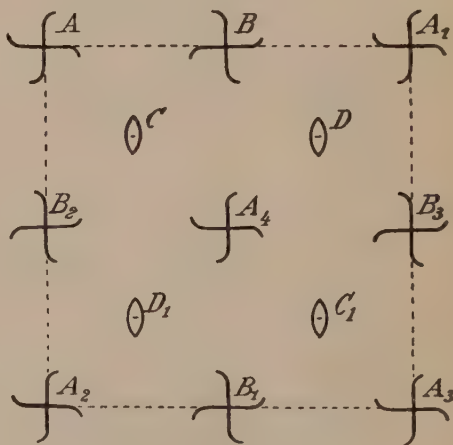


Fig. 84. \mathcal{C}_4 .

Spiegelebenen als schraffierte Bänder bezeichnet. Die Örter der Symmetriezentren sind durch ausgefüllte Kreischen gekennzeichnet, die Achsen als Linien mit der früher erwähnten Signatur. Ob die Struktur dem einen oder anderen Falle entspricht, ist für die phaenomenologisch wahrnehmbare Symmetrie gleichgültig (siehe Seite 51). Es liegen also zwei Raumsysteme \mathcal{C}_{2h}^1 und \mathcal{C}_{2h}^2 der gleichen Klasse \mathcal{C}_{2h} vor.

2. Die Kristallklasse C_4 ist dadurch ausgezeichnet, daß eine Richtung als Tetragyre erscheint. Strukturell müssen in dieser Richtung in gewissen Abständen vierzählige Achsen vorhanden sein und, da jede vierzählige Achse zugleich zweizählige ist, auch zweizählige. Da es verschiedene vierzählige und zweizählige Achsen homogener Diskontinuen gibt, resultieren verschiedene Raumsysteme. Durch die entsprechende Symbolisierung der Einstichpunkte sind in den Figuren 79—84 diese verschiedenen Raumsysteme charakterisiert, wobei wieder zu berücksichtigen ist, daß sich die gezeichneten Motive in gleicher Wiederholung nach allen Richtungen ins „Unendliche“ ausdehnen.

3. Die Grundlagen der geometrischen Kristallbeschreibung

a) Die Zusammenfassung der Kristallklassen zu Kristallsystemen. Einführung der kristallographischen Achsen

Die 32 Kristallklassen weisen unter sich, wie schon die Ableitung zeigt, gewisse Beziehungen auf. Diese können dazu verwendet werden, die Klassen in Abteilungen zusammenzufassen. Allein eine derartige Gruppierung kann der mannigfaltigen Wechselbeziehungen wegen in verschiedener Weise erfolgen, und es hängt vom speziellen Zwecke ab, welcher Klassifikation man den Vorzug gibt. Am vorteilhaftesten wird es sein, wenn man diejenigen Klassen als enger verwandt ansieht, die bei der speziellen Beschreibung in ähnlicher Weise zu behandeln sind.

Wollen wir über die spezielle Massenverteilung oder Symmetrieelementenverteilung in Raumsystemen, über das Verhalten bestimmter Richtungen in Kristallen etwas aussagen, so müssen Koordinatensysteme eingeführt werden, die eine genaue Orts- beziehungsweise Richtungsbestimmung ermöglichen.

Da es sich um dreidimensionale Gebilde handelt, sind drei nicht in einer Ebene liegende (nicht komplanare) Richtungen als Koordinatenachsen notwendig. Man wird naturgemäß nicht drei beliebige Richtungen zu Koordinatenachsen wählen, sondern man wird hierzu Richtungen verwenden, die in irgendeiner Weise in dem betreffenden Massenteilchenhaufen, an dem in Untersuchung befindlichen Kristall, ausgezeichnet sind. Die Richtungen dreier relativ kurzperiodischer Translationen (aufs Diskontinuum bezogen), beziehungsweise dreier nicht komplanarer ausgezeichneter Kanten von Wachstumsformen (aufs Kontinuum bezogen) genügen diesen Bedingungen. Daß beide Wahlarten übereinstimmende Resultate ergeben können, wird später durch Einführung einer an der Erfahrung bereits bestätigten Hypothese gezeigt.

Die Beschreibung wird aber wesentlich vereinfacht, wenn da, wo Symmetrieachsen oder Symmetrieebenen auftreten, die Koordinatenachsen parallel oder senkrecht zu den Symmetrieelementen angenommen werden, eventuell auch so, daß sie die Winkel gleichwertiger Symmetrieebenen halbieren. Es handelt sich dann, wie die Erfahrung zeigt, immer auch um mögliche Kantenrichtungen.

Es zeigt sich nun, daß sich jeweilen mehrere Kristallklassen zweckmäßig auf das gleiche Koordinatensystem beziehen lassen, das heißt, es kommen ihnen gleich zueinander stehende ausgezeichnete Richtungen zu. Man vereinigt solche Klassen zu Kristallsystemen (zum Teil synonym mit Syngonien) oder Raumsystemabteilungen. Bei der Darstellung der hier obwaltenden Beziehungen wollen wir von der Kontinuumsbetrachtung ausgehen.

Die Klassen C_1 und C_i besitzen weder Symmetrieachsen noch Symmetrieebenen; irgend drei nicht komplanare Kantenrichtungen dürfen zu Koordinatenachsen gewählt werden. Man nimmt sie meistens so an, daß, wenn die eine senkrecht gestellt wird, eine andere schwach von links nach rechts, die dritte relativ schwach nach links vorn geneigt erscheint. Immer nennt man die vertikal gestellte Achse c -Achse, die mehr oder weniger links-rechts verlaufende b -Achse, die nach vorn verlaufende a -Achse. Alle drei Achsen bilden dann hier im vorderen rechten $+$ -Oktanten (Bezeichnung von $+$ - und $-$ -Richtung entsprechend wie bei geometrischen Untersuchungen) stumpfe Winkel α , β , γ miteinander. Ein derartiges Achsenkreuz heißt triklin, die zwei Klassen bilden das triklone Kristallsystem (Fig. 85).

Die Klassen C_2 , C_s , C_{2h} haben eine durch Symmetriequalitäten ausgezeichnete Richtung; sie steht senkrecht auf einer Spiegelebene, oder ist eine Digyre, oder besitzt beide Eigenschaften gleichzeitig. Sie wird zur b -Achse des Koordinatensystems bestimmt. a und c sind dann beliebige Kantenrichtungen in der dazu normalen Ebene, die ja zugleich Spiegelebene sein kann.

Das Achsenkreuz heißt monoklin. Winkel α und γ sind rechte Winkel geworden. Die drei Klassen bilden das monokline Kristallsystem (Fig. 86).

C_{2v} , V und V_h besitzen drei aufeinander senkrecht stehende ausgezeichnete Richtungen, die Digyren sind, oder auf Symmetrieebenen senkrecht stehen, oder beide Eigenschaften gleichzeitig besitzen. α , β , γ sind 90° , die Koordinatenachsenrichtungen aber selbst ungleichwertig. In C_{2v} wird die polare Digyre zur c -Achse gewählt, a und b stehen darauf senkrecht und liegen in den Spiegelebenen. Achsenkreuz und Kristallsystem heißen rhombisch (Fig. 87).

Die Klassen C_3 , C_{3h} , C_{3v} , D_3 , D_{3h} und auch C_{3i} , D_{3d} (hier aber zugleich Hexagyroide!) besitzen alle eine Trigyre. Sie wird vertikal gestellt, das heißt zur c -Achse (hier Hauptachse genannt) gemacht. Nimmt man senkrecht zu ihr und parallel oder senkrecht zu eventuell vorhandenen Digyren oder Spiegelebenen, links-rechts verlaufend, die b -Achse an, so muß diese nach 120° und 240° gleichwertige Richtungen besitzen. Eine von diesen würde, als a -Achse gewählt, das Achsenkreuz vervollständigen. Die Beziehungen werden jedoch einfacher, wenn

zugleich angegeben wird, wie die Verhältnisse hinsichtlich der dritten Horizontalachse liegen. Man benutzt darum zweckmäßig drei Horizontalachsen, die, weil sie gleichwertig sind, mit a_1 , a_2 , a_3 bezeichnet werden. Über positive und negative Richtung siehe Fig. 89. Das Achsenkreuz heißt trigonal oder hexagonal, da auch die Klassen C_6 , C_{6h} , C_{6v} , D_6 , D_{6h} zweckmäßig auf ein solches bezogen werden (c -Achse = Hexagyre).

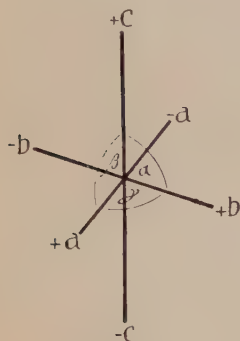


Fig. 85.
Triklines Achsenkreuz.

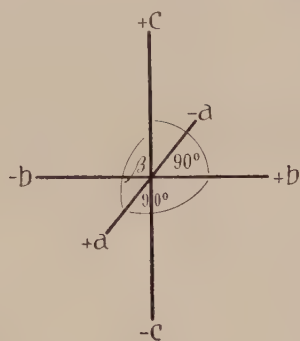


Fig. 86.
Monoklines Achsenkreuz.

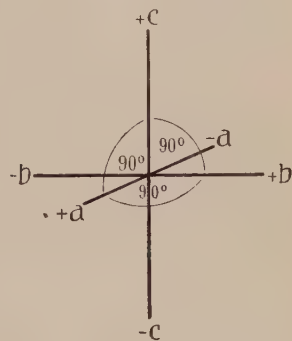


Fig. 87.
Rhombisches Achsenkreuz.

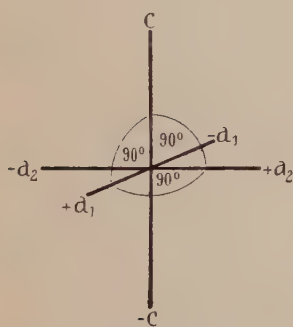


Fig. 88.
Tetragonales Achsenkreuz.

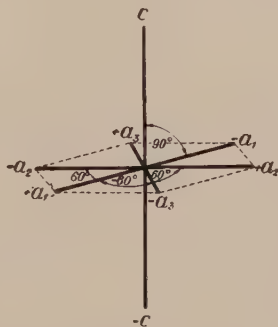


Fig. 89.
Hexagonales (trigonales)
Achsenkreuz.

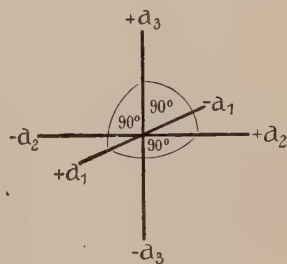


Fig. 90.
Kubisches Achsenkreuz.

So ließen sich alle Klassen mit einer Trigyre, Hexagyroide oder Hexagyre zu einem System vereinigen. Dieses System würde indessen mit seinen 12 Klassen das weitaus umfangreichste sein. Auch wiederholen sich hinsichtlich der speziellen Symmetrieverhältnisse in der trigyrischen Unterabteilung ähnliche Beziehungen wie in der hexagyrischen. Man gibt daher einer Teilung in zwei Kristallsysteme den Vorzug. Diese Trennung kann in verschiedener Weise erfolgen. Man teilt erstens in trigonales und hexagonales System, das erstere umfaßt die Klassen C_3 , C_{3h} , C_{3v} , D_3 , D_{3h} , das letztere die Klassen C_6 , C_{3i} , C_{6h} , C_{6v} , D_6 , D_{3d} und D_{6h} . Von all diesen Klassen treten C_{3h} und D_{3h} am

seltensten auf. Man kann sich daher begnügen, sie anhangsweise zu erwähnen. Stellt man an ihre Stelle C_{3i} und D_{3d} , so bekommt man ein System (C_3 , C_{3i} , C_{3v} , D_3 , D_{3d}), das dadurch ausgezeichnet ist, daß es lauter Kristallklassen mit einer Trigyre (die in 2 Fällen zugleich Hexagyroide ist), aber keiner darauf senkrecht stehenden Spiegelebene enthält. In dieser Hinsicht sind die Klassen mit denen verwandt, die aus der Tetraeder- und Oktaedergruppe abgeleitet werden. Dort sind zwar vier Trigyren, beziehungsweise Hexagyroiden, vorhanden, auf denen jedoch ebenfalls keine Spiegelebenen senkrecht stehen. In der Tat, wie der Würfel für jene Klassen (T , T_h , T_d , O , O_h) charakteristisch ist, kann für die obigen Klassen ein nach einer Trigyre deformierter (verlängerter oder verkürzter) „Würfel“, ein sogenanntes Rhomboeder (Figur 17 siehe Seite 11), als typisch angesehen werden. So ergibt sich zweitens eine Einteilung der Klassen mit einer Trigyre, Hexagyroide oder Hexagyre in das rhomboedrische System (C_3 , C_{3i} , C_{3v} , D_3 , D_{3d}) und das hexagonale System (C_6 , C_{6h} , C_{6v} , D_6 , D_{6h} mit Anhang C_{3h} und D_{3h}). Dieser Einteilung werden wir später den Vorzug geben.

Im einzelnen ist zu bemerken, daß konventionell überall da, wo Spiegelebenen auftreten, die a -Achsenrichtungen senkrecht auf ihnen stehen, und daß in den Klassen D_3 und D_6 die a -Achsen den Digyren parallel gehen.

Das tetragonale System, bezogen auf ein tetragonales Achsenkreuz, wird von den Klassen C_4 , C_{4h} , C_{4v} , D_4 , D_{4h} , S_4 , V_d gebildet. Die vierzählige Achse ist c -Koordinatenachse. Senkrecht dazu wird eine (eventuell mit einer Digyrenrichtung parallele) Gerade zur b -Achse gewählt, ihr gleichwertig ist im Winkelabstand von 90° die a -Achse. Diese Achsen werden daher a_1 - und a_2 -Achsen genannt (Fig. 88). In C_{4v} stehen sie auf Spiegelebenen senkrecht und liegen in solchen.

In den Klassen T , T_h , T_d , O , O_h sind stets drei aufeinander senkrecht stehende Richtungen zugleich gleichwertige digonale oder tetragonale Achsen; sie werden zu Koordinatenachsen und heißen a_1 , a_2 , a_3 . Wegen der Beziehungen aller Achsen zu einfachen Richtungen am Würfel (Kubus) heißen Achsenkreuz und Kristallsystem kubisch (Fig. 90).

Allen Klassen dieses Systemes kommen auch 4 Trigyren (bezw. Hexagyroiden in T_h und O_h) zu, senkrecht auf denen keine Spiegelebenen stehen. (Verwandschaft mit dem rhomboedrischen System siehe oben). Die Bezeichnung tetrakistrigonales System, synonym mit kubisch, ist daher verständlich. Schlecht ist die alte Bezeichnung reguläres System.

Unsere Überlegungen haben gezeigt, daß die 32 Kristallklassen sich für die Beschreibung zweckmäßig in 7 Kristallsysteme einteilen lassen.

Tabelle 8. Die Kristallklassen

Ausgangsachsen	Monogonal	Digonal		Trigonal	Hexagonal	Tetragonal	Kubisch
a) Einfache Ausgangsachsen	Monogyrie 1) ohne Symmetrieelemente Triklin Hemiedrie C_1	Digyrie $1 \vec{\bullet}$ wie 4)	Tetartoedrie I. Art	Trigyrie $1 \vec{\Delta}$ C_3	Hexagyrie $1 \vec{\circ}$ C_6	Tetragyre $1 \vec{\blacksquare}$ C_4	Kubisch 3 gleichwert. Digyre $3 \bullet + 4 \vec{\Delta}$ T
b) Die Achsen sind als solche nur Drehsymmetrieachsen	—	2) 1 Z Triklin Holoedrie C_1	Tetartoedrie II. Art	—	$1 \circ + Z$ rhomboedrisch C_{3v}	$1 \diamond$ S_4	—
c) Senkrecht zu den Achsen von a) eine Spiegelebene	3) 1 SE Monoklin Hemiedrie C_2	wie 5)	Paramorphe Hemiedrie	$\Delta + 1 SE$ C_{3h}	$(1 \bullet + 1 SE) + Z$ C_{6h}	$(1 \blacksquare + 1 SE) + Z$ C_{4h}	$(3 \bullet + 3 SE) + 4 \diamond + Z$ T_h
d) Parallel zu den Achsen von a) eine Spiegelebene	wie 3)	6) $1 \vec{\bullet} + 1 SE + 1 SE$ Rhombische Hemimorphie C_{2v}	Hemimorphe Hemiedrie	$1 \vec{\Delta} + 3 SE$ C_{3v}	$1 \vec{\circ} + (3 + 3) SE$ C_{6v}	$1 \vec{\blacksquare} + (2 + 2) SE$ C_{4v}	$3 \diamond + 6 SE + 4 \vec{\Delta}$ T_d
e) Senkrecht zu den Achsen von a) eine Digyre	4) $1 \vec{\bullet}$ Monokline Hemimorphie C_2	7) $(1 \bullet + 1 \bullet + 1 \bullet)$ Rhombische Hemiedrie	Enantiomorphe Hemiedrie	$1 \Delta + 3 \vec{\circ}$ D_3	$1 \bullet + (3 + 3) \bullet$ D_6	$1 \blacksquare + (2 + 2) \bullet$ D_4	$3 \blacksquare + 6 \bullet + 4 \Delta$ 0
f) Parallel zu den Drehsymmetrieachsen b) eine Spiegelebene	—	wie 5)	Hemiedrie II. Art	—	$1 \circ + (3 \bullet + 3 SE) + Z$ rhomboedrisch D_{3d}	$1 \diamond + 2 SE + 2 \bullet$ V_d	—
g) Senkrecht zu den Achsen von e) eine Spiegelebene	5) $(1 SE + 1 \bullet) + 1 Z$ Monokline Holoedrie C_{2h}	8) $(1 \bullet + SE) + (1 \bullet + SE) + (1 \bullet + 1 SE) + Z$ Rhombische Holoedrie V_h	Holoedrie	$(1 \Delta + 1 SE) + 3 SE + 3 \vec{\circ}$ D_{3h}	$(1 \bullet + 1 SE) + (3 \bullet + 3 SE) + (3 \bullet + 3 SE) + Z$ D_{6h}	$(1 \blacksquare + 1 SE) + (2 SE + 2 \bullet) + (2 SE + 2 \bullet) + Z$ D_{4h}	$(3 \blacksquare + 3 SE) + (6 SE + 6 \bullet) + 4 \diamond + Z$ O_h

Die Benennung der Kristallklassen innerhalb der Systeme, die übrigens noch keine einheitliche ist, wird nach folgenden Prinzipien vorgenommen. Betrachtet man die Tabelle 8, die zugleich die Zusammenfassung einer Ableitung darstellt, die der auf Seite 39—49 beschriebenen analog ist (formal nur etwas ausgebauter und in etwas anderer Reihenfolge), so erkennt man, daß die in der untersten Horizontalkolonne vermerkten Glieder der trigonalen, hexagonalen, tetragonalen, kubischen Klassen die höchste Zahl von Symmetrieelementen der jeweiligen Vertikalkolonnen besitzen. In den vier zunächst darüberliegenden Horizontalkolonnen ist jeweilen nur ein Teil dieser Symmetrieelemente vorhanden. Mit Anlehnung an die auf eine veraltete Ableitung gestützte Terminologie nennt man die Klassen der untersten Kolonne Holoedrien der betreffenden Systeme, und bezeichnet die der nächsten vier Kolonnen als Hemiedrien. In den obersten zwei Kolonnen schließlich ist nur ein Teil der Symmetrieelemente der Hemiedrien vorhanden, die Klassen heißen Tetartoedrien. Die Hemiedrien mit horizontaler Spiegelebene heißen paramorph-hemiedrische Klassen, die Hemiedrien mit hemimorpher (polarer) Hauptachse oder höchstzähliger Drehungsachse und dazu parallelen Spiegelebenen hemimorph-hemiedrische Klassen. Die nur Achsen erster Art besitzenden Hemiedrien werden enantiomorph-hemiedrische Klassen genannt, weil, auf die Struktur bezogen, die Hauptachsen Schraubenachsen von linkem oder rechtem Windungssinn sein können (siehe Seite 55). Hemiedrien mit einer Gyroide heißen Hemiedrien (hemiedrische Klassen) II. Art. Gleicherweise kann man tetartoedrische Klassen I. und II. Art unterscheiden.

Hätte man statt der horizontalen Spiegelebenen (Kolonne c der Tabelle) bei der Ableitung Symmetriezentren neu hinzugefügt, so würden bei geradzähligen Achsen die gleichen Klassen resultiert haben, im trigonalen System hingegen würden C_{3i} und D_{3d} an Stelle von C_{3h} und D_{3h} treten. Das so gebildete System haben wir zum Unterschied bereits rhomboedrisch genannt, C_{3i} ist dann die rhomboedrisch paramorph-hemiedrische Klasse, D_{3d} die rhomboedrisch holoedrische Klasse. In der Tabelle ist diese Art der Zuordnung durch Pfeile und die Bezeichnung „rhomboedrisch“ kenntlich gemacht.

Man hat somit für die Klassen mit einer 3- oder 6-zähligen Hauptachse folgende Bezeichnungen:

Rhomboedrisches System	Trigonales System	Hexagonales System
Rhomboedrisch (trigonal)	tetartoedrisch C_3	Hexagonal tetartoedrisch C_6
Rhomboedrisch paramorph C_{3i}	Trigonal paramorph C_{3h}	Hexagonal paramorph C_{6h}
Rhomboedrisch (trigonal)	hemimorph C_{3v}	Hexagonal hemimorph C_{6v}
Rhomboedrisch (trigonal)	enantiomorph D_3	Hexagonal enantiomorph D_6
Rhomboedrisch holoedrisch D_{3i}	Trigonal holoedrisch D_{3h}	Hexagonal holoedrisch D_{6h}

Die beiden nur trigonalen Klassen können anhangsweise zum hexagonalen System gestellt werden.

Die nur aus drei oder zwei Klassen bestehenden rhombischen, monoklinen und triklinen Kristallsysteme benötigen einen einfacheren Bezeichnungsmodus. Die Klassen mit der größten Zahl der Symmetrieelemente heißen wieder Holoedrien, die übrigen kurzweg Hemiedrien oder Hemimorphien (hemiedrische und hemimorphe Klassen). Die Hemimorphien besitzen polare Achsen. Über die Einzelheiten gibt die Tabelle 8 Auskunft.

b) Die Spezialisierung der Translationsgruppe Die 14 Raumgittertypen

Die Verteilung der Mineralien auf die einzelnen Klassen ist keine gleichmäßige. Wir werden später sehen, daß es leichter ist, die Systemszugehörigkeit zu bestimmen, als die Klassenzugehörigkeit. Immerhin ist letztere von 565 Mineralien mehr oder weniger eindeutig bestimmt. Einer von *Beckenkamp* veröffentlichten Statistik seien folgende Daten entnommen.

Von den 565 eingehender bekannten Mineralien kristallisieren in den Systemen:

Triklin	Monoklin	Rhombisch	Rhomboedrisch
36	186	155	51
Tetragonal	Hexagonal	Kubisch	
32	20	85	
Davon in den holoedrischen Klassen:			
Triklin	Monoklin	Rhombisch	Rhomboedrisch
36	180	138	35
Tetragonal	Hexagonal	Kubisch	
20	8	53	

Es kristallisieren also von 565 Mineralien 469 vermutungsweise holoedrisch.

Von den 188 rhomboedrischen, tetragonalen, hexagonalen und kubischen Mineralien kristallisieren:

holoedrisch	paramorph	hemimorph	enantiomorph	tetartoedrisch
116	29	24	6	11

Für 2 Mineralien ist tetragonale Hemiedrie II. Art bestimmt worden.

Von den 565 Mineralien kristallisieren:

in Klassen mit Symmetriezentrum (zentrosymmetrischen Klassen)	in Klassen mit Spiegelebenen
503	503
in Klassen mit nur Achsensymmetrie	in Klassen mit polaren Achsen
26	45

Einige Klassen sind unter den Mineralien nicht, wohl aber unter den künstlichen Kristallen vertreten.

Wir sehen daraus, daß die Klassen mit Symmetriezentrum und insbesondere die Holoedrien (Ausnahme hexag. System) sehr stark bevorzugt sind. Wiederum wird eine Betrachtung der strukturellen Verhältnisse diese Erscheinung verständlich machen. Denn wenn wir bei der Beschreibung der Raumsysteme die gleichen Koordinatenachsen gebrauchen wollen, wie sie für die Kontinuumsbetrachtung gewählt wurden, müssen gewisse erst noch nachzuprüfende Bedingungen erfüllt sein. Die Koordinatenachsen müssen relativ ausgezeichneten (kurzperiodischen) Translationsrichtungen entsprechen. Um das beurteilen zu können, müssen wir uns ganz allgemein fragen, in welcher Weise sich in Abhängigkeit von der Symmetrie die Translationsgruppe, der Raumgittertypus, spezialisiert. Die Antwort lautet, daß für jeweiligen alle Klassen innerhalb eines der obigen 7 Systeme die Translationsgruppe, das heißt, das System der Gitterabstände, den gleichen Symmetriecharakter besitzt. Hemiedrische und tetartoedrische Symmetrien können somit ihre Ursache nicht in der Art der Wiederholung der Identität (der identisch gelegenen = parallel gleich umgebener Massenzentren) haben. Die Symmetriequalität der Teilchen selbst oder die gegenseitige Lage einander nichtidentischer Teilchen (gegenseitige Lage der ineinander gestellten Raumgitter) sind einzig für niedrigere als holoedrische Symmetrien verantwortlich zu machen.

Zunächst ergibt sich, daß ihrem ganzen Wesen nach die Gruppe der Translationen immer vom zentrosymmetrischen Charakter ist. Ein einzelnes Raumgitter einer Atomart wird daher hinsichtlich der Schwerpunktslage der Massenteilchen immer die Symmetrie einer Klasse mit Symmetriezentrum besitzen müssen. Nicht zentrosymmetrische Kristallarten besitzen diese Eigenschaft entweder als Folge niedriger Symmetrie der Massenteilchen selbst oder als Folge einer azentrosymmetrischen Kombination verschiedener Gitter. Eine direkte Konsequenz dieser Eigenschaft der Translationsgruppe ist, daß sich hinsichtlich des Gittertypus alle diejenigen Klassen nicht voneinander unterscheiden lassen, deren Minimalsymmetrien nur durch Fehlen oder Vorhandensein eines S. Z. unterschieden sind.

Halten wir unter den 32 Klassen Umschau, so sehen wir, daß immer mehrere Klassen in diesem Sinne vereinigt werden können. Zum Unterschied von der monoklinen Holoedrie sind beispielsweise in der Hemiedrie die Symmetrieebene ohne Zentrum, in der Hemimorphie die zweizählige Achse ohne Zentrum vorhanden. Da der Translationsgruppe an sich das Symmetriezentrum eigen ist, werden die Formen der Translationen sich in den drei Klassen voneinander nicht unterscheiden können. Allgemein ergibt sich, daß die 32 Klassen dann nur 11 unterscheidbare Gruppen bilden.

Es fallen nämlich zusammen:

- | | |
|---|----------------------------|
| I. Triklone Hemiedrie und Holoedrie. | Triklone Gruppe. |
| II. Monokline Hemiedrie, Hemimorphie und Holoedrie | Monokline Gruppe. |
| III. Rhombische Hemiedrie, Hemimorphie und Holoedrie | Rhombische Gruppe. |
| IV. Rhomboedrische (trigonale) Tetartoedrie und rhomboedrisch paramorphe Hemiedrie (Hexag. Tetart. II. Art) | Pararhomboedrische Gruppe. |
| V. Trigonal hemimorphe und enantiomorphe Hemiedrie mit rhomboedrischer Holoedrie (Hexag. Hemiedr. II. Art) | Holorhomboedrische Gruppe. |

- VI. Trigonal paramorph-hemiedrische Klasse, hexagonal tetartoedrische Klasse I. Art, hexagonal paramorph-hemiedrische Klasse Parahexagonale Gruppe.
- VII. Trigonale Holoedrie (D_{3h}), hexagonal hemimorphe und enantiomorphe Hemiedrie, hexagonal holoedrische Kl. Holohehexagonale Gruppe.
- VIII. Tetragonal tetartoedrische Klasse I. und II. Art, tetragonal paramorphe Klasse Paratetragonale Gruppe.
- IX. Tetragonal hemimorphe und enantiomorph-hemiedrische Klasse, hemiedrische Klasse II. Art, tetragonal holoedrische Klasse Holotetragonale Gruppe.
- X. Kubisch tetartoedrische und paramorphe Klasse Parakubische Gruppe.
- XI. Kubisch hemimorph- und enantiomorph-hemiedrische Klasse, kubisch holoedrische Klasse Holokubische Gruppe.

Doch auch die zum gleichen System gehörigen Para- und Hologruppen sind hinsichtlich der Form und Symmetrie der Raumgitter voneinander nicht unterscheidbar. Wir finden nämlich folgende mit der Symmetrie im Zusammenhang stehende Spezialisierung des Raumgittertypus.

1. In der Ebene senkrecht zu einer drei- oder sechszähligen Achsenschar muß das Identitätsnetz immer in innenzentrierte, parallel aneinander gereihete Sechsecke auflösbar sein, sonst würden nach 120° bzw. 60° die Identitätsabstände einander nicht gleich sein.

2. In einer Ebene senkrecht zu einer vierzähligen Achse ist stets eine Netzebene mit quadratischen Maschen vorhanden. (Wiederholung gleicher Identitätsabstände in 90°). Senkrecht zu Digyren genügt irgendein Netz von Parallelogrammen den Bedingungen.

3. Senkrecht zu Symmetrieebenen müssen Identitätsnetze auftreten, die sich als einfache Rechtecke oder innenzentrierte Rechtecke darstellen lassen, wobei die eine Rechteckseite in der Spiegelebene liegt.

Der Beweis des letzteren Satzes ist einfach. Es seien (Fig. 91) s' , s'' , s''' Spuren nächstgelegener, auf der Zeichnungsebene senkrecht stehender, identischer Symmetrieebenen. (Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen.) A sei irgendein Punkt auf der Ebene s' . Auf s'' muß irgendwo ein mit ihm identischer Punkt liegen. Die Zeichnungsebene sei senkrecht zur Symmetrieebenenchar so gelegt, daß der mit A nächstgelegene identische Punkt auf s'' durch B dargestellt wird. Dann muß in D ein weiterer identischer Punkt vorhanden sein, wobei $AB = BD$. Ebenso stellen C und E mit A und D identische Punkte dar, da die Identitätsabstände spiegelbildlich gleich sein müssen. Die identischen Punkte bilden somit senkrecht zu s' . . . ein Netz innenzentrierter Rechtecke. Hätten wir B auf s'' so angenommen, daß $AB \perp s'$ gewesen wäre, so müßte ein einfach rechtwinkliges Netz entstehen.

4. In genau analoger Weise läßt sich beweisen: Parallel zu einer $2n$ -zähligen (geradzähligen) Achsenschar sind die Netze zentrierte oder einfache Rechtecke mit einer Rechteckseite parallel der Achsenrichtung. Ferner

5. Parallel zu einer dreizähligen Achsenschar sind die Netzebenen darstellbar in Form einfacher Rechtecke oder in Form von Rechtecken, die in $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ Höhe

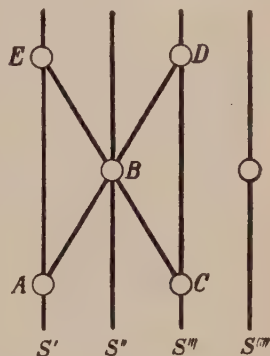


Fig. 91.
Innenzentriertes Netz senkrecht zu Spiegelebenen.

(parallel der Trigyre) auf einer Diagonale gelegene mit den Eckpunkten identische Punkte haben (Fig. 92). Die ineinandergestellten Gitter besitzen Parallelverschiebungen um $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ der Diagonale. Doch kann, wie aus der Figur sofort ersichtlich ist, im letzteren Falle keine Ebene senkrecht zur Trigyre Symmetrieebene sein, woraus hervorgeht, daß solche Fälle nur im rhomboedrischen System möglich sind.

Nun haben wir die Koordinatenachsen so gewählt, daß sie da, wo Symmetrieelemente vorhanden sind, Achsen parallel gehen oder auf Symmetrieebenen senkrecht stehen. Konstruieren wir Parallelepipede mit den kürzesten Identitätsabständen in Richtung der kristallographischen Achsen als Seitenlängen, so erhalten wir nach den obigen Sätzen eine Gittereinteilung, wobei (abgesehen vom etwas komplizierteren Fall bei Trigyren ohne senkrecht daraufstehende Symmetrieebene) nur noch in den Mitten der Seitenflächen oder der Diagonalebene mit den Eckpunkten identische Punkte sein können. Außerdem ergibt sich, daß die Para- und Hologruppen des gleichen Systemes sich in bezug auf die möglichen Spezialgitterformen voneinander nicht unterscheiden. Wir nennen die Parallelepipede nach den Koordinatenachsen oder kristallographischen Achsen, mit den diesbezüglichen Identitätsabständen als Kantenlängen, Elementarparallelepipede.

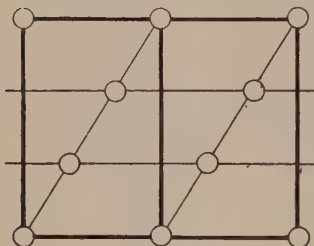


Fig. 92.

Dreifach primitives Netz parallel einer Trigyre.

Jedes Elementarparallelepiped umfaßt ein Einfaches oder ein kleinzähliges Vielfaches des Nichtidentitätsraumes, des primitiven Raumes. Ein Einfaches ist es dann, wenn die identischen Punkte nur in den Ecken der Elementarparallelepipede liegen, ein Vielfaches, wenn Zentrierungen von Seitenflächen oder Diagonalfächen (= Innenzentrierung) durch mit den Eckpunkten identische Punkte statthaben (mehrfach primitiv).

Im ganzen lassen sich 14 hinsichtlich der Winkel und der Art der identischen Punktverteilung prinzipiell verschiedene Elementarparallelepipede (kurzweg Raumgitterformen, Translationsgruppen genannt) voneinander unterscheiden (Fig. 93 bis 106) (*Bravais*).

Sie geben zugleich an, nach welchem Schema sich identische Punkte wiederholen, und verteilen sich folgendermaßen auf die einzelnen Raumsystemabteilungen (Kristallsysteme):

1. **Triklines Kristallsystem, trikline Raumsystemabteilung.** Die Translationsgruppe ist in ihrer Form nicht spezialisiert. Wir können irgend drei einfache, nicht komplanare Identitätsabstände derart zu Koordinatenachsen wählen, daß sie ein einfach primitives Parallelepiped bilden (ein primitives Tripel)¹⁾. a , b , c , α , β , γ , die Seitenlängen und Kantenwinkel, müssen dann angegeben werden. Da wir bei der Kontinuumsbetrachtung gleichfalls drei beliebige Kantenrichtungen zu Koordinatenachsen machen, und einfache Translationen erfahrungsgemäß häufig auftretenden

¹⁾ Primitiv nennt man jedes Tripel dreier Identitätsabstände, das so beschaffen ist, daß die Eckpunkte der damit konstruierten Parallelepipedeinteilung das ganze System einander identischer Punkte liefern. Man kann sich leicht überzeugen, daß jedes Raumgitter unendlich viele derartige Tripel besitzt. Eines davon ist immer das der drei kürzesten, nicht komplanaren Identitätsabstände. In einer Netzebene (Gitterebene) bilden diejenigen Paare von Identitätsabständen ein primitives Paar, die alle einander identischen Punkte auf der Ebene als Eckpunkte der zugehörigen Parallelogrammeinteilung liefern. Die Inhalte aller primitiven Parallelepipede einer Struktur oder aller primitiver Parallelogramme einer Netzebene sind unter sich gleich.

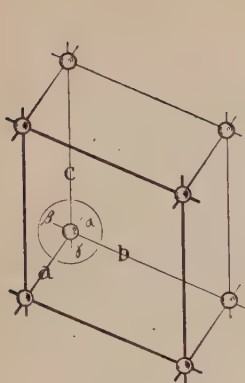


Fig. 93.

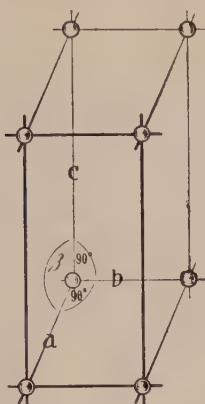


Fig. 94.

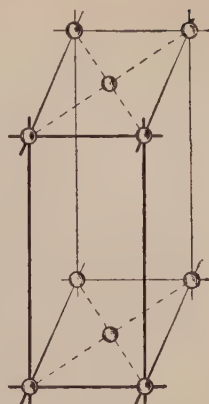


Fig. 95.

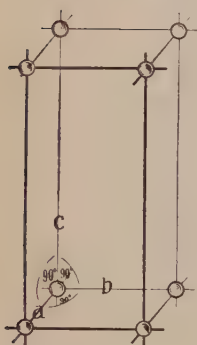


Fig. 96.



Fig. 97.

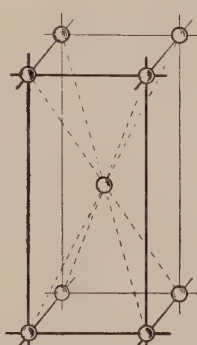


Fig. 98.

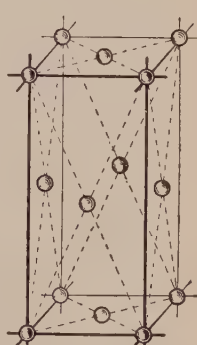


Fig. 99.

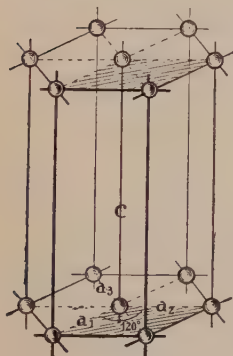


Fig. 100.

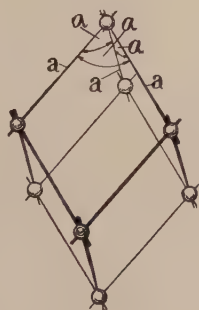


Fig. 101.

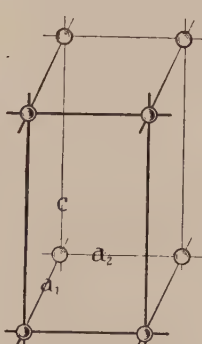


Fig. 102.

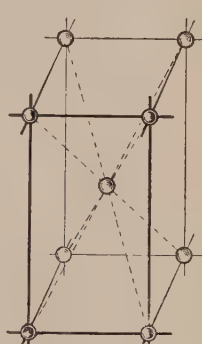


Fig. 103.

Fig. 93. Triklines Elementarparallelepiped. — Fig. 94. Einfach monoklines Elementarparallelepiped. — Fig. 95. Flächenzentriertes monoklines Elementarparallelepiped. — Fig. 96. Einfach rhombisches Elementarparallelepiped. — Fig. 97. Basisflächenzentriertes rhombisches Elementarparallelepiped. — Fig. 98. Innenzentriertes rhombisches Elementarparallelepiped. — Fig. 99. Allseitig flächenzentriertes rhombisches Elementarparallelepiped. — Fig. 100. Hexagonales Elementarparallelepiped. — Fig. 101. Rhomboedrisches Elementarparallelepiped. — Fig. 102. Einfach tetragonales Elementarparallelepiped. — Fig. 103. Innenzentriertes tetragonales Elementarparallelepiped.

Kantenrichtungen entsprechen, läßt sich die Wahl bei Kenntnis der Struktur in Übereinstimmung vornehmen. (Triklines, einfach primitives Elementarparallelepiped, Fig. 93).

2. Monoklines Kristallsystem, monokline Raumsystemabteilung. Wegen des zentrosymmetrischen Charakters der Translationen sind auch hier für alle Klassen des Systemes die gleichen Raumgitterformen möglich. Entsprechend der Koordinatenachsenwahl erhalten wir Elementarparallelepipede mit $\angle \alpha = \gamma = 90^\circ$, a , b , c verschieden groß, $\angle \beta =$ beliebiger Winkel zwischen zwei in der Symmetrieebene ein einfaches Paar bildenden Translationen. (Entsprechend beliebiger Wahl von a und c bei der Kontinuumsbetrachtung.) Das Elementarparallelepiped ist nach Satz 3 und 4 einfach primitiv (einfach primitives, monoklines Elementarparallelepiped, Fig. 94) oder es läßt sich so wählen, daß im Zentrum einer Fläche (bezw. im Innenzentrum) ein

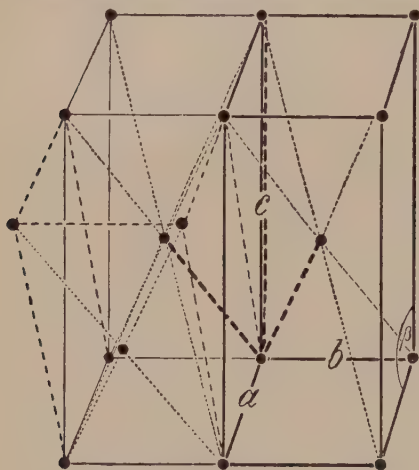


Fig. 95a. Doppeltprimitives, innenzentriertes monoklines Elementarparallelepiped; links Umwandlung in ein einfach flächenzentriertes monoklines Elementarparallelepiped mit den neuen Kanten $a' = a$, $b' = b$, $c' = a + b$.

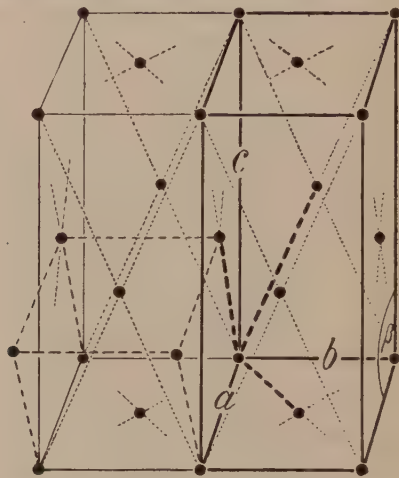


Fig. 95b. Vierfach primitives, allseitig flächenzentriertes monoklines Elementarparallelepiped; links Zurückführung auf ein einfach flächenzentriertes monoklines Elementarparallelepiped mit den Kanten $a' = a$, $b' = b$, $c' = \frac{1}{2}(a + b)$.

mit den Eckpunkten identischer Punkt auftritt. Beide Fälle sind, wegen der beliebigen Wahl von a und c innerhalb der Ebene senkrecht zu b , prinzipiell voneinander nicht verschieden (Fig. 95, doppeltprimitives, flächenzentriertes monoklines Elementarparallelepiped). Wie z. B. durch andere Wahl der c -Achsenrichtung ein innenzentriertes monoklines Elementarparallelepiped in ein einfach flächenzentriertes umgewandelt werden kann, zeigt Fig. 95a. Auch ein auf allen Seitenflächen zentriertes monoklines Parallelepiped (Fig. 95b) ist bei Wahl einer Diagonalrichtung als c -Achse in Form eines einfach flächenzentrierten Elementarparallelepipedes darstellbar. In beiden Figuren stellen die kräftig gestrichelten Linien ein primitives Tripel von Translationen dar.

3. Rhombisches Kristallsystem, rhombische Raumsystemabteilung. Satz 3 und 4 im Verein mit dem zentrosymmetrischen Charakter der Translationen zeigen, daß für alle Klassen des Systemes das rhombische Elementarparallelepiped ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, a , b , c ungleichwertig) einfach, zweifach oder vierfach primitiv sein kann.

- I. einfach primitiv Fig. 96;
- II. es besitzt in den Mitten eines Flächenpaares mit den Eckpunkten identische Punkte. Wo a , b , c beliebig vertauscht werden können, wählt man dieses

Flächenpaar zu Basisflächen (doppelt primitiv, basisflächenzentriert)
Fig. 97;

III. es besitzt im Zentrum einen mit den Eckpunkten identischen Punkt, Fig. 98
(doppelt primitiv, innenzentriert);

IV. alle Flächenpaare besitzen in den Zentren mit den Eckpunkten identische Punkte, Fig. 99 (vierfach primitiv, allseitig flächenzentriert).

4. Rhomboedrisches Kristallsystem, rhomboedrische Raumsystemabteilung. Für alle Klassen dieses Systemes muß das Netz senkrecht zur c -Achse ein hexagonal innenzentriertes sein. Die Identitätsabstände in Richtung der a_1 - a_2 - und c -Achse bestimmen ein Elementarparallelepiped mit $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $a_1 = a_2$, c verschieden davon. Dieses Elementarparallelepiped kann einfach primitiv sein, wie in Fig. 100. (Hexagonales Elementarparallelepiped). Es kann nun aber auch, da senkrecht zur Hauptachse in keiner Klasse des Systemes Spiegelebenen auftreten, die in Figur 92 gekennzeichnete Anordnung auf Ebenen parallel der Hauptachse aufweisen.

Im letzteren Falle liegen auf den Ebenen in $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ -Höhe im Schwerpunkte je eines der zwei gleichseitigen Dreiecke, in die das Schnittparallelogramm (Fig. 100, schraffiert) zerfällt, mit den Eckpunkten identische Punkte. Ein primitives Parallelepiped besitzt dann die Gestalt von Fig. 101: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma$. Die Richtung vom obersten zum untersten Punkt ist den trigonalen Achsen parallel. Einen derartigen Körper nennt man nun eben Rhomboeder, die Translationsgruppe rhomboedrisch. Der Zusammenhang zwischen dem 3-fach primitiven hexagonalen Elementarparallelepiped und der daraus ableitbaren Rhomboedereinteilung geht aus Fig. 101a hervor.

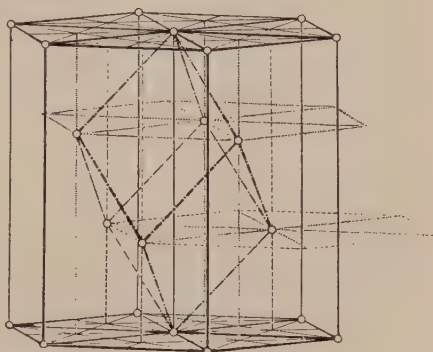


Fig. 101a. Rhomboedrisches und dreifach primitives hexagonales Elementarparallelepiped.

5. Hexagonales System, hexagonale Raumsystemabteilung (mit Anhang C_{3h} , D_{3h}). Infolge Satz 4, 5 und 1 können in allen Klassen dieser Abteilung nur einfach primitive hexagonale Elementarparallelepipede auftreten.

6. Tetragonales System, tetragonale Raumsystemabteilung. Das Elementarparallelepiped wird als quadratische Säule gewählt, da nach Satz 2 immer senkrecht zur c -Richtung ein Netz von quadratischen Maschen vorhanden sein muß. $a = b$; c davon verschieden, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die vier Fälle des rhombischen Systems reduzieren sich hier gewöhnlich auf zwei, weil Netze innenzentrierter Quadrate immer nach den Diagonalen dieser Quadrate einfach quadratische Netze ergeben. Es sind aber in den Diagonalrichtungen der Ebene senkrecht zur c -Achse, mit Ausnahme von V_d , immer gleichartige Symmetrieelemente vorhanden, wie in den Richtungen der a -Achsen, so daß die einen oder anderen Richtungen zu Koordinatenachsen gewählt werden können. Man kann somit ein einfach primitives oder ein innenzentriertes, doppeltprimitives tetragonales Elementarparallelepiped als Raumgittertypus finden. Übrigens zeigen die Figuren 102a und 103b, wie das basisflächenzentrierte tetragonale Parallelepiped durch ein einfaches und das allseitig flächenzentrierte durch ein innenzentriertes ersetzt werden können. Die kräftig gestrichelten Linien stellen in beiden Figuren je ein primitives Tripel von Translationen dar.

7. Kubisches System, kubische Raumsystemabteilung. Die drei aufeinander senkrecht stehenden Koordinatenachsen sind hier einander gleichwertig, sie müssen somit auch gleiche Identitätsabstände besitzen. Das Elementarparallelepiped ist ein Würfel mit $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Da die Koordinatenachsen zwei- oder vierzähligen Achsen parallel gehen, sind die in den Figuren 104–106 dargestellten

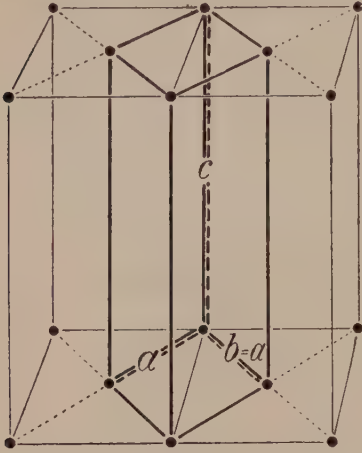


Fig. 102a. Beziehung zwischen dem basiszentrierten (doppeltprimitiven) u. dem einfach primitiven tetragonalen Elementarparallelepiped.

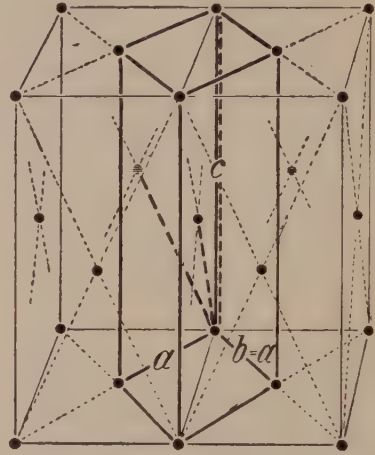


Fig. 103b. Beziehung zwischen dem allseitig flächenzentrierten (vierfach primitiven) und dem innenzentrierten (doppeltprimitiven) tetragonalen Elementarparallelepiped.

$$a' = \frac{1}{2}(a - b), \quad b' = \frac{1}{2}(a + b), \quad c' = c.$$

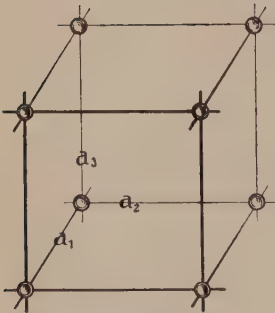


Fig. 104. Einfacher Elementarwürfel.

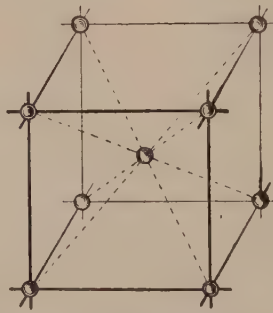


Fig. 105. Innenzentrierter Elementarwürfel.

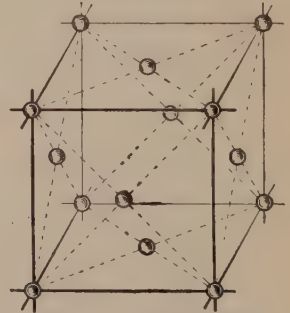


Fig. 106. Allseitig flächenzentrierter Elementarwürfel.

drei Fälle möglich (einfach, innenzentriert, allseitig flächenzentriert). Ein einfach flächenzentriertes kubisches Raumgitter ist nicht möglich, da alle Flächen einander gleichwertig sein müssen, andererseits treten mehr als nur die zwei Fälle des tetragonalen Systems auf, weil hier die Diagonalen der Quadrate andersartigen Symmetrieelementen entsprechen als die Kantenrichtungen.

Wir sehen somit, daß tatsächlich 14 verschiedene Raumgittertypen möglich sind, derart, daß in jedem System die gleichen Typen für alle Klassen auftreten können.

Die einzelnen Klassen unterscheiden sich somit voneinander nicht durch die Symmetrie der Einzelraumgitter, diese ist an sich immer von holodrischem Charakter. Hemiedrien und Tetartodrien können nur entstehen, wenn die einzelnen Teilchen niedrigere als holodrische Symmetrie besitzen oder wenn mehrere Gitter so ineinandergestellt sind, daß einzelne Symmetrieelemente verloren gehen. Deshalb kommt den holodrischen Klassen erhöhte Bedeutung zu; deshalb die innere Berechtigung für die Wahl der sieben Kristallsysteme.

In den Raumsystemklassen sind übrigens jeweilen ganz bestimmte Raumsysteme dem einen oder anderen der darin möglichen Elementarparallelepipede zugeordnet. Es bilden dann alle identischen Punkte Gitter der Art des betreffenden Elementarparallelepipedes (mit allen darin vorkommenden Zentrierungen).

c) Die kristallographische Symbolik und die mit ihr verbundenen Gesetzmäßigkeiten

α . Flächenbezeichnung, Achsenverhältnis, Indizes, Rationalitätsgesetz

Nachdem wir einen Überblick über die den Kristallen zukommenden Symmetrieverhältnisse erlangt haben, und nachdem wir über die zweckmäßige Wahl der Koordinatenachsen oder kristallographischen Achsen informiert sind, können wir dazu übergehen, Flächenlagen, Kantenrichtungen und, in struktureller Beziehung, Punktlagen eindeutig zu bezeichnen. Denn das ist für jede weitere exakte Beschreibung notwendige Voraussetzung. Sowohl für die Darstellung der äußeren Formen der Kristalle, als auch für die Beurteilung des physikalischen und chemischen Verhaltens sind genaue Bezeichnungen der Flächenlagen und der Richtungen in erster Linie erwünscht.

Die Lage einer Fläche in bezug auf die kristallographischen Achsen und, da diese in einfacher, bekannter Beziehung zu den Symmetrieelementen stehen, auch in bezug auf diese, ist eindeutig bestimmt, wenn Größe und Vorzeichen der drei Achsenabschnitte bekannt sind.

Für die Fläche ABC (Fig. 107) sind es die drei Strecken a_1 , b_1 , c_1 (alle mit positiven Vorzeichen, da sie auf positive Richtungen der Koordinatenachsen fallen).

Solange es sich um Untersuchungen handelt, bei denen der Kristall als Kontinuum erscheint, sind alle parallelen Flächen als identisch anzusehen. Für die Beurteilung einer Wachstumsform ist es zunächst gleichgültig, ob der Kristall klein oder groß ist, sofern er von den

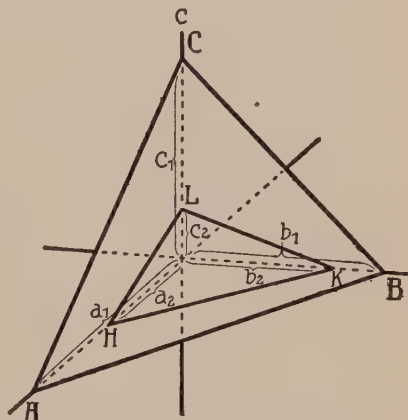


Fig. 107. Lage von Flächen zum Achsenkreuz.

gleichen, einander parallelen Flächen umgrenzt wird. Die Größe ist ja lediglich von der Dauer der dem Wachstum günstigen Bedingungen abhängig¹⁾.

Parallele Ebenen bilden, das geht aus Fig. 108 ohne weiteres hervor, Achsenabschnitte, deren Verhältnisse gleich sind. Es ist daher bei der Kontinuumsbetrachtung zur Lagebezeichnung einer Fläche die Kenntnis der Verhältnisse $a_1 : b_1 : c_1$ notwendig und hinreichend. Die absoluten Größenwerte spielen keine Rolle. Natürlich müssen die $\angle \alpha, \beta, \gamma$ der Koordinatenachsen bekannt sein.

Ist (Fig. 107) eine zweite, mit der ersten nicht parallele Fläche HKL durch das Verhältnis der Achsenschnitte $a_2 : b_2 : c_2$ gegeben, so ist es lediglich eine geometrische Aufgabe, aus der Kenntnis beider Verhält-

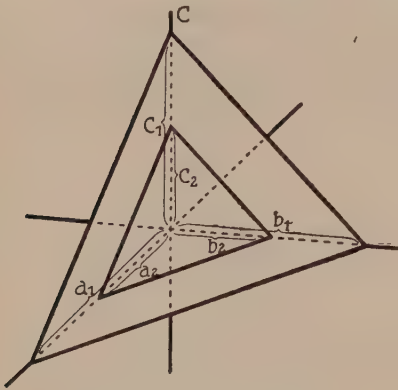


Fig. 108. Das Verhältnis der Achsenschnitte paralleler Flächen ist gleich.

$$a_1 : b_1 : c_1 = a_2 : b_2 : c_2.$$

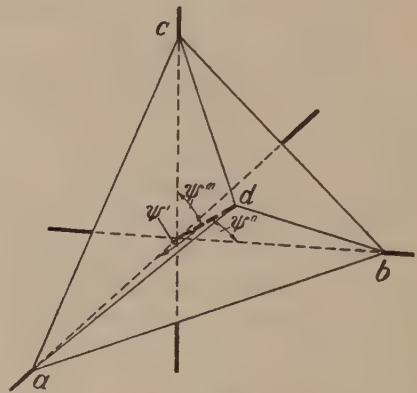


Fig. 109.

Richtungskosinus einer Fläche.

nisse den Winkel zu berechnen, den die Flächen miteinander bilden. Die Flächenlagen können wir indessen auch durch Angaben anderer Größen eindeutig bestimmen. Schon früher (Seite 10ff.) ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Flächenlage durch die Normalenrichtung gegeben ist, ja, daß der Winkel, den zwei Flächennormalen miteinander bilden, als äußerer Flächenwinkel goniometrisch direkt gemessen wird. Die Richtung der Flächennormalen in bezug auf die kristallographischen Achsen ist aber völlig bestimmt, wenn wir wissen, welche Winkel diese Richtung mit den Achsen einschließt. Sind diese Winkel ψ', ψ'' und ψ''' , (siehe Figur 109), so bezeichnet man $\cos \psi', \cos \psi''$ und $\cos \psi'''$ als die Richtungskosinus. Zwischen ihnen besteht eine rein geo-

¹⁾ Soll für einen Sonderzweck (beispielsweise Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit) die absolute Lage angegeben werden, so kann man die Zentraldistanz (Distanz vom Zentralpunkt oder Kristallisationsursprungspunkt aus) als zweite Größe einführen.

metrische Beziehung, derart, daß aus zwei Werten der dritte berechenbar ist. Kennen wir von zwei Flächen ABC und HKL die zugehörigen Richtungskosinus $\cos \psi_1'$, $\cos \psi_1''$, $\cos \psi_1'''$ und $\cos \psi_2'$, $\cos \psi_2''$, $\cos \psi_2'''$, so sind die Beziehungen der Flächen zueinander klar gestellt. Ist übrigens d die Länge der Flächennormalen vom Ursprungspunkt (Koordinatennullpunkt) bis zum Fußpunkt auf der Ebene (die Zentraldistanz), so ist sofort folgende Beziehung aus der Figur ableitbar:

$$\cos \psi_1' = \frac{d}{a_1}, \quad \cos \psi_1'' = \frac{d}{b_1}, \quad \cos \psi_1''' = \frac{d}{c_1},$$

das heißt, die Richtungskosinus verhalten sich umgekehrt zueinander, wie die Achsenabschnitte.

Schließlich können wir die Ebenenlage auch analytisch geometrisch formulieren. Es ist bekanntlich die Gleichung einer Ebene gegeben durch

$$Ax + By + Cz = K,$$

wo A , B , C , K individuelle Konstanten sind und x , y , z die auf die Achsen bezogenen Koordinaten irgendeines Punktes der Ebene darstellen. Für parallele Ebenen ist das Verhältnis $A : B : C$ dasselbe, mit anderen Worten, K kann einzig als von der Zentraldistanz abhängig angesehen werden. K ist beispielsweise = Null für eine durch den Nullpunkt gelegte Ebene.

In welcher Beziehung die Achsenabschnitte einer durch die Gleichung $A_1x + B_1y + C_1z = K$ bestimmten Ebene zu den Konstanten A_1 , B_1 , C_1 stehen, zeigt folgende Überlegung. Der Schnittpunkt der Ebene mit der Koordinatenachse a hat die Koordinaten $x = a_1$, $y = 0$, $z = 0$. Es muß somit

$$A_1 a_1 = K \text{ sein, d. h. } a_1 = \frac{K}{A_1}. \text{ Ebenso ist } b_1 = \frac{K}{B_1} \text{ und } c_1 = \frac{K}{C_1}.$$

Die Achsenabschnitte sind also den Konstanten A_1 , B_1 , C_1 umgekehrt proportional. Kennen wir das Verhältnis dieser Konstanten für irgend zwei am gleichen Kristall vorkommende Ebenen, so ist wiederum alles bestimmt, was zu Berechnungen der gegenseitigen Beziehungen notwendig ist.

Denken wir uns an einem Kristall nach einer dieser drei Methoden eine Reihe von Flächen gekennzeichnet:

$a_1 : b_1 : c_1$	$\cos \psi_1', \cos \psi_1'', \cos \psi_1'''$	$A_1 : B_1 : C_1 = \frac{1}{a_1} : \frac{1}{b_1} : \frac{1}{c_1}$
$a_2 : b_2 : c_2$	$\cos \psi_2', \cos \psi_2'', \cos \psi_2'''$	$A_2 : B_2 : C_2 = \frac{1}{a_2} : \frac{1}{b_2} : \frac{1}{c_2}$
$a_3 : b_3 : c_3$	$\cos \psi_3', \cos \psi_3'', \cos \psi_3'''$	$A_3 : B_3 : C_3 = \frac{1}{a_3} : \frac{1}{b_3} : \frac{1}{c_3}$
$: : :$	$: : : : :$	$: : : : :$

Es erhebt sich nun die Frage, ob der Bezeichnungsmodus nicht einfacher wird, wenn man eine der Flächen zur Grundfläche nimmt und die für die andern Flächen charakteristischen Größen auf die Größen der Grundfläche bezieht. Dies wird natürlich nur dann der Fall sein, wenn zwischen den Größen a_1, b_1, c_1 und a_2, b_2, c_2 usw. oder den Richtungskosinus verschiedener Flächen einfache Beziehungen vorhanden sind. Um das nachzuprüfen, müssen wir die Verhältnisse der Achsenabschnitte miteinander vergleichen. Wir können entweder $a_2 : b_2 : c_2$ in $a_1 : b_1 : c_1$ ausdrücken, wenn letzteres unsere Grundfläche sein soll, oder wir können fragen, mit welchen Faktoren wir a_2, b_2 und c_2 multiplizieren müssen, um das Verhältnis $a_1 : b_1 : c_1$ zu erhalten.

Das ergibt

$$a_2 : b_2 : c_2 = m a_1 : n b_1 : o c_1 \text{ oder } h a_2 : k b_2 : l c_2 = a_1 : b_1 : c_1.$$

Sofort erkennt man, daß $\frac{1}{h} : \frac{1}{k} : \frac{1}{l} = m : n : o$ ist.

Betrachtet man auf diese Weise die Achsenabschnittsverhältnisse verschiedener natürlicher Wachstumsflächen an ein und demselben Kristall oder ein und derselben Kristallart, so nimmt man wahr, daß $m : n : o$ bzw. $h : k : l$ im allgemeinen im Verhältnis ganzer einfacher Zahlen zueinander stehen.

Ein Kristall von Topas $[\text{SiO}_4\text{F}_2]\text{Al}_2$, der rhombisch-holoedrischen Klasse angehörig, zeigt beispielsweise die aus dem Kopfbild (Grundrißfigur) Fig. 110 erkenntlichen Flächen. Aus Winkelmessungen lassen sich die Achsenverhältnisse bestimmen.

1. Achsenabschnittsverhältnis von o. (c ist \parallel a- und b-Achse, \perp zur c-Achse.)

Gemessene Winkel:

$$\begin{aligned} oc &= o''c = 63^\circ 50' = \psi_1''' \\ oo''' &= 49^\circ 36'. \text{ Daraus } \psi_1'' = 65^\circ 12' \end{aligned}$$

Man findet:

$$\begin{aligned} \log \cos \psi_1' &= 0,89953-1 \\ \log \cos \psi_1'' &= 0,62268-1 \\ \log \cos \psi_1''' &= 0,64442-1 \end{aligned}$$

Da die Richtungskosinus den Achsenabschnitten umgekehrt proportional sind, kommt, falls der Abschnitt auf der b-Achse zur Einheit gewählt wird:

$$a_1 : b_1 : c_1 = 0,5286 : 1 : 0,9512.$$

2. Achsenabschnittsverhältnis von u.

Gemessene Winkel:

$$\begin{aligned} uc &= u''c = 45^\circ 34' = \psi_2''' \\ uu''' &= 39^\circ 1'. \text{ Daraus } \psi_2'' = 70^\circ 29\frac{1}{2}' \end{aligned}$$

Die Rechnung ergibt:

$$\begin{aligned} \log \cos \psi_2' &= 0,80014-1 \\ \log \cos \psi_2'' &= 0,52368-1 \\ \log \cos \psi_2''' &= 0,84515-1 \end{aligned}$$

Das Abschnittsverhältnis wird also:

$$a_2 : b_2 : c_2 = 0,5291 : 1 : 0,4770.$$

3. Achsenabschnittsverhältnis von i.

Gemessene Winkel:

$$\begin{aligned} ic &= 34^\circ 14' = \psi_3''' \\ ii''' &= 30^\circ 29'. \text{ Daraus } \psi_3'' = 74^\circ 45\frac{1}{2}' \end{aligned}$$

Die Rechnung ergibt:

$$\begin{aligned} \log \cos \psi_3' &= 0,69667-1 \\ \log \cos \psi_3'' &= 0,41978-1 \\ \log \cos \psi_3''' &= 0,91738-1 \end{aligned}$$

Für das Achsenabschnittsverhältnis ergibt sich:

$$a_3 : b_3 : c_3 = 0,5286 : 1 : 0,3180.$$

4. Achsenabschnittsverhältnis von x.

Gemessene Winkel:

$$xc = 41^\circ 15' = \psi_4'''$$

$$xi = 13^\circ 21'. \text{ Also mit Rücksicht}$$

$$\text{auf 3. } \psi_4'' = 61^\circ 24\frac{1}{2}'$$

Das Achsenabschnittsverhältnis wird:

$$a_4 : b_4 : c_4 = 1,0551 : 1 : 0,6365.$$

5. Achsenabschnittsverhältnis von m.

$$mm''' = 55^\circ 45'$$

$$\psi_5' = 27^\circ 52\frac{1}{2}' \quad \psi_5'' = 62^\circ 7\frac{1}{2}'$$

$$\psi_5''' = 90^\circ$$

Die Rechnung liefert:

$$\log \cos \psi_4' = 0,65663-1$$

$$\log \cos \psi_4'' = 0,67994-1$$

$$\log \cos \psi_4''' = 0,87613-1$$

Daraus:

$$a_5 : b_5 : c_5 = 0,5296 : 1 : \infty.$$

Beziehen wir diese Verhältnisse auf dasjenige von u, so kommt:

$$o = \frac{a_1}{a_2} : \frac{b_1}{b_2} : \frac{c_1}{c_2} = 0,9991 : 1 : 1,9994 = \text{praktisch } 1 : 1 : 2$$

$$i = \frac{a_3}{a_2} : \frac{b_3}{b_2} : \frac{c_3}{c_2} = 0,9990 : 1 : 0,6666 = \text{praktisch } 1 : 1 : \frac{2}{3} = 3 : 3 : 2$$

$$x = \frac{a_4}{a_2} : \frac{b_4}{b_2} : \frac{c_4}{c_2} = 1,9942 : 1 : 1,3344 = \text{praktisch } 2 : 1 : \frac{4}{3} = 6 : 3 : 4$$

$$m = \frac{a_5}{a_2} : \frac{b_5}{b_2} : \frac{c_5}{c_2} = 1,0010 : 1 : \infty = \text{praktisch } 1 : 1 : \infty.$$

Die Verhältnisse der Zahlen h : k : l lassen sich in folgenden einfachen, ganzzahligen Formen ausdrücken:

$$\text{Für } o \quad \frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{2} = 2 : 2 : 1$$

$$\text{" } i \quad \frac{1}{3} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2} = 2 : 2 : 3$$

$$\text{" } x \quad \frac{1}{6} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} = 2 : 4 : 3$$

$$\text{" } m \quad \frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} = 1 : 1 : 0.$$

Es ergibt sich somit offenbar eine Vereinfachung in der Bezeichnung, wenn das wirkliche Verhältniß der Achsenabschnitte nur für eine Grundfläche angegeben wird, für die übrigen Flächen aber das einfache Verhältniß der Zahlen m : n : o oder der Zahlen h : k : l. Da nur das Verhältniß dieser Zahlen interessiert und dieses Verhältniß sich nach dem obigen in ganzen einfachen Zahlen ausdrücken läßt, gibt man die Zahlen m, n, o oder h, k, l als ganze Zahlen ohne gemeinsamen Teiler an. Man erweitert oder kürzt diese Verhältnisse somit derart, daß m, n, o oder h, k, l die Form von ganzen, teilerfremden Zahlen annehmen. Ist $a_1 : b_1 : c_1$ für die Grundfläche bekannt und besitzt eine zweite Fläche in diesem Sinne die Zahlenwerte m, n, o beziehungsweise h, k, l, so wissen wir sofort, daß das Verhältniß der Achsenabschnitte dieser Fläche folgenden Gleichungen genügt.

$$a_2 : b_2 : c_2 = ma_1 : nb_1 : oc_1$$

$$a_2 h : b_2 k : c_2 l = a_1 : b_1 : c_1, \text{ bzw. } a_2 : b_2 : c_2 = \frac{a_1}{h} : \frac{b_1}{k} : \frac{c_1}{l}.$$

6*

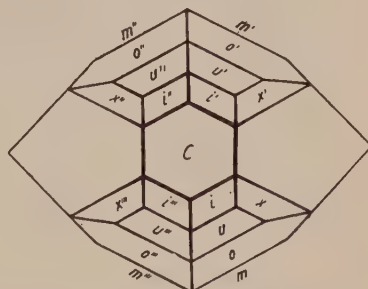


Fig. 110. Topas, Kopfbild.
Gleichwertige Flächen haben gleiche Buchstaben.

Diese Gleichungen bedeuten, daß die Achsenabschnitte der Flächen auf der a -, b - und c -Achse nicht mehr mit dem gleichen Maßstab, sondern mit Maßstäben zu messen sind, die im Verhältnis der Achsenabschnitte einer Grundfläche stehen. Diese Grundfläche wird daher auch Einheitsfläche genannt, sie bestimmt das Verhältnis der Maßstabeinheiten auf den drei Achsen, die Metrik des Kristalles. m , n , o geben dann direkt an, wievielmals wir die Einheitsmaßstäbe vom Verhältnis $a_1 : b_1 : c_1$ auf den drei Achsen anlegen müssen, um die Achsenabschnitte der anderen Flächen zu erhalten, und h , k , l stellen darauf bezogen die reziproken Werte der Zahlen m , n , o dar. Da nun, wie wir gesehen haben, sowohl in den Richtungskosinus als auch in die Ebenengleichung die reziproken Werte der Achsenabschnitte eingehen, ist es für die

Berechnungen bequemer, die Zahlen h , k , l an Stelle von m , n , o einzusetzen.

Man nennt die ganzzahlig und teilerfremd gemachten Zahlen (hkl) die Indizes der betreffenden Ebene bezogen auf die Einheitsfläche vom Achsenverhältnis $a_1 : b_1 : c_1$. h , d. h. der erste Index im Symbol, bezieht sich auf die a -Achse, k auf die b -Achse, l auf die c -Achse. Das in runde Klammern gefaßte Symbol (hkl) heißt das Flächensymbol. Die Einheitsfläche erhält konsequenterweise das Symbol (111) .

Das Verhältnis der Achsenabschnitte der Einheitsfläche einer Kristall-

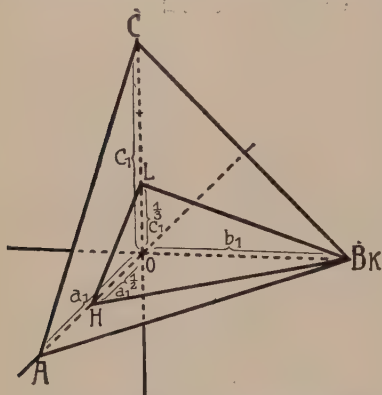


Fig. 111. Lage von Flächen zum Achsenkreuz. Rationalitätsgesetz.

art und die darauf bezogenen Indizes irgendwelcher Flächen bestimmen (in Verbindung mit der Kenntnis der Winkel, welche die kristallographischen Achsen miteinander bilden) Lage und Stellung der Einzelflächen eindeutig. Man schreibt daher $a_1 : b_1 : c_1$ gesondert auf und nennt das Verhältnis das Achsenverhältnis $a : b : c$ der betreffenden Kristallart. Konventionell wird $b = 1$ gesetzt, so daß $a : 1 : c$ die übliche Schreibweise darstellt. a und c sind, von durch Symmetrie bedingten Sonderfällen abgesehen, irgendwelche irrationale Zahlenwerte, die von Kristallart zu Kristallart wechseln, und die, wie wir später sehen werden, für ein und dieselbe Kristallart von den äußeren Untersuchungsbedingungen (Temperatur und Druck) abhängig sind. Nur die Indizes der darauf bezogenen Flächen sind ganze Zahlen.

Zunächst wollen wir einige Beispiele betrachten, die den Zusammenhang zwischen Achsenabschnitten und Indizes klarstellen. Es sei (Fig. 111) eine Grundfläche ABC und eine zweite Fläche HKL an ein- und demselben Kristall gegeben. Wir verschieben die zweite Fläche parallel zu sich, bis sie die b -Achse im selben Punkte schneidet wie die erste Fläche. Auf der a - und c -Achse wird dann die Fläche HKL im allgemeinen andere Achsenabschnitte (a_2 , c_2) besitzen als die Grundfläche (a_1 , c_1). Wegen

der erwähnten Rationalitätsbeziehung wird indessen, da $b_1 = b_2$ gemacht wurde, a_2 ein einfacher rationaler Bruchteil, beziehungsweise ein einfaches Vielfaches von a_1 sein, ebenso c_2 von c_1 . In der Fig. 111 ist beispielsweise

$$OH = a_2 = \frac{1}{2} a_1 \text{ und } OL = c_2 = \frac{1}{3} c_1.$$

Das Achsenverhältnis der Fläche HKL ist somit:

$$\frac{1}{2} a_1 : b_1 : \frac{1}{3} c_1$$

oder auf ganze Zahlen gebracht $3 a_1 : 6 b_1 : 2 c_1$.

Die Indizes dieser Fläche müssen sich, wenn ABC zur Einheitsfläche (111) gemacht wird, zueinander verhalten wie:

$$h : k : l = \frac{1}{\frac{1}{2}} : \frac{1}{1} : \frac{1}{\frac{1}{3}} \text{ oder wie } \frac{1}{3} : \frac{1}{6} : \frac{1}{2}.$$

Fig. 112.

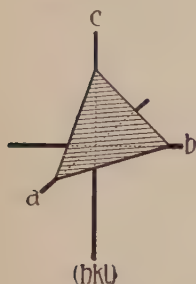


Fig. 113.

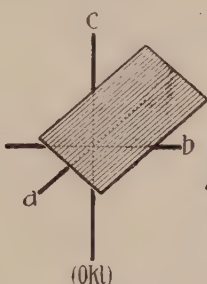


Fig. 114.

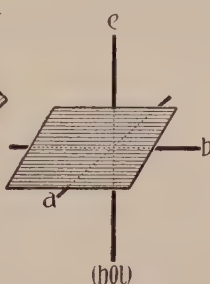


Fig. 115.

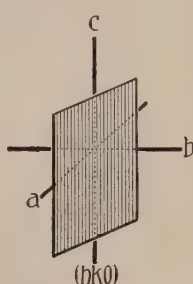


Fig. 116.

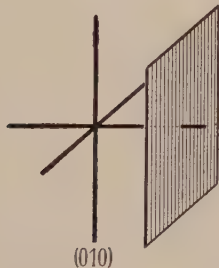


Fig. 117.

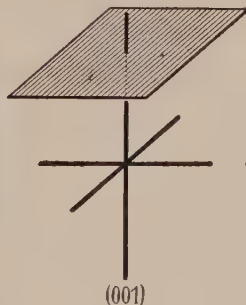


Fig. 118.

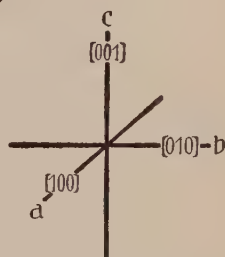


Fig. 119.

Fig. 112—119. Flächenbezeichnung und Geradenbezeichnung.

Das ergibt für h, k, l als ganze teilerfremde Zahlen 2, 1, 3. Es ist somit HKL die Fläche (213).

Kennen wir andererseits von einer Fläche ihre Indizes h, k, l , so wissen wir sofort, daß die Fläche in $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ die drei Achsen schneidet, sofern $a : b : c$ das Achsenverhältnis der betreffenden Kristallart darstellt. Die Fläche (213) schneidet also beispielsweise in $\frac{1}{2} a : b : \frac{1}{3} c$, genau wie wir gesehen haben.

Eine Fläche (362) würde, wenn sie parallel verschoben wird, bis sie die a -Achse in $\frac{1}{3}$ des Abstandes der Einheitsfläche schneidet, die b -Achse in $\frac{1}{6} b_1$, die c -Achse in $\frac{1}{2} c_1$ schneiden usw. Die auf Seite 83 angegebenen h, k, l -Zahlen für die Flächen des Topases stellen zugleich die Indizes dar, bezogen auf das Achsenverhältnis $a : b : c = 0,5291 : 1 : 0,4770$.

Allgemein lassen sich hinsichtlich der Lage einer Fläche zum dreiachsigen Koordinatenkreuz sieben Hauptfälle unterscheiden. (Fig. 112—118.)

1. Die Fläche schneidet alle drei Achsen. Das Symbol ist (hkl) , worin h, k, l irgendwelche einfache, ganze Zahlen sein können.

2. Die Fläche geht der a -Achse parallel und schneidet die b - und c -Achse. Man kann auch sagen, die Fläche schneidet die a -Achse im Unendlichen, der Achsenabschnitt ist unendlich groß (∞). Der reziproke Wert von ∞ ist 0, und bleibt natürlich 0, wenn man in Rücksicht auf das Verhältnis $k:l$ erweitert oder kürzt.

$(0kl)$ ist daher das allgemeine Symbol einer solchen Fläche.

3. Die Fläche geht der b -Achse parallel und schneidet die a - und c -Achse. Ihr Symbol ist allgemein $(h0l)$, beispielsweise (201) oder (101) usw.

4. Die Fläche geht der c -Achse parallel und schneidet die a - und b -Achse. Ihr allgemeines Symbol lautet $(hk0)$, beispielsweise (310) oder (110) usw.

5. 6. 7. Die Fläche geht zwei Koordinatenachsen parallel und schneidet nur die dritte. Sie läßt sich parallel verschieben, bis sie diese in der Einheit trifft.

(100) ist die der Achsenebene bc parallele Fläche,

(010) geht der Achsenebene ac parallel,

(001) schneidet nur die c -Achse, liegt aber parallel der Achsenebene ab .

Wird eine Achse von einer Ebene in ihrer negativen Richtung geschnitten, so setzt man das Minuszeichen über den betreffenden Index. Das Pluszeichen wird nicht besonders angeführt. So ist $(\bar{h}k\bar{l})$ eine Fläche, welche die a -Achse auf der negativen Seite, die b -Achse auf der positiven, die c -Achse wieder auf der negativen Seite schneidet.

Das, was uns gestattet hat, die Flächenbezeichnung in der beschriebenen Weise durchzuführen, unter Herausschreibung eines im allgemeinen irrationalen Achsenverhältnisses $a:b:c$, das für eine bestimmte Kristallart als charakteristisch gelten kann, und Benennung der Flächen durch Indizes, die im allgemeinen einfache ganze Zahlen werden, ist eine höchst bemerkenswerte Erfahrungstatsache. Sie zeigt, daß zwischen den an einer Kristallart auftretenden Flächen eine gewisse Beziehung herrscht, die wir mathematisch in verschiedener Form ausdrücken können.

1. Es bestehen die Achsenverhältnisse der verschiedenen Flächen gewissermaßen aus zwei Teilen. Einem, die betreffende Kristallmetrik bestimmenden, im allgemeinen irrationalen Verhältnis und einem einfachen rationalen Verhältnis. Es lassen sich ja die hauptsächlichsten natürlichen Wachstumsflächen einer Kristallart auf die Form bringen:

$$\frac{a}{h} : \frac{b}{k} : \frac{c}{l},$$

wo $a:b:c$ für alle Flächen dasselbe Verhältnis darstellen, $h:k:l$ aber im einfachen, von Fläche zu Fläche wechselnden rationalen Verhältnis stehen.

2. Betrachten wir die Richtungskosinus der an einer Kristallart konstruierbaren Flächennormalen. Wegen der Beziehungen:

$$\cos \psi_2' = \frac{d}{a_2} = h \frac{d}{a_1}; \quad \cos \psi_2'' = \frac{d}{b_2} = k \frac{d}{b_1}; \quad \cos \psi_2''' = \frac{d}{c_2} = l \frac{d}{c_1}$$

ergibt sich sofort, daß die Richtungskosinus der verschiedenen Flächennormalen zueinander im Verhältnis $h:k:l$, also im Verhältnis rationaler Zahlen stehen. Kennen wir die Richtungskosinus für die Einheitsfläche $\cos \psi_1'$, $\cos \psi_1''$, $\cos \psi_1'''$, sowie die Winkel α , β , γ der kristallographischen Achsen, so wissen wir, daß für die Fläche (hkl) gilt:

$$\cos \psi_2' : \cos \psi_2'' : \cos \psi_2''' = h \cos \psi_1' : k \cos \psi_1'' : l \cos \psi_1'''$$

und es lassen sich die absoluten im Verhältnis $h:k:l$ stehenden Werte, mit denen die Richtungskosinus der Einheitsfläche zu multiplizieren sind, berechnen¹⁾.

3. Lautet die Gleichung der durch den Nullpunkt gelegten Einheitsfläche

$$\frac{x}{a_1} + \frac{y}{b_1} + \frac{z}{c_1} = 0,$$

so ist die Gleichung einer Fläche (hkl) sofort gegeben durch:

$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{b_1} + l \frac{z}{c_1} = 0.$$

x , y , z wären in diesen Gleichungen die Koordinaten derjenigen Punkte, die auf der Ebene liegen und zwar mit ein und demselben Maßstab (Zentimetermaßstab) in bezug auf alle drei Achsen gemessen. Messen wir nun die der a -Achse parallele Koordinate mit dem Einheitsmaßstab a_1 , die der b -Achse parallele Koordinate mit dem Einheitsmaßstab b_1 , die der c -Achse parallele Koordinate mit dem Einheitsmaßstab c_1 , so sind

die so beschaffenen Koordinaten X , Y , Z nichts anderes als $\frac{x}{a_1}$, $\frac{y}{b_1}$, $\frac{z}{c_1}$.

Die Ebenengleichungen werden zu

$$hX + kY + lZ = 0.$$

Die Indizes sind die Konstanten A , B , C der Ebenengleichungen, bezogen auf Koordinatenmaßstäbe, die im Achsenverhältnis zueinander stehen. Die an einem Kristall auftretenden Ebenen besitzen in diesem Sinne einfache, ganze Zahlen als Konstanten der zugehörigen Gleichungen.

Diese Beziehungen bezeichnet man als das Rationalitätsgesetz oder das Gesetz von der Rationalität der Achsenabschnitte, beziehungsweise der Indizes. Es gilt als eines der Grundgesetze der Kristallographie, gestattet es doch, einen beliebig mit Flächen versehenen Körper von einer kristallographisch möglichen äußeren Form zu unterscheiden. Zugleich gibt es uns die Möglichkeit, den Begriff der Kristallart äußerlich morphologisch näher zu präzisieren.

$$1) \cos \psi_2' = Mh \cos \psi_1'$$

$$\cos \psi_2'' = Mk \cos \psi_1''$$

$$\cos \psi_2''' = Ml \cos \psi_1'''$$

Im System α , β , γ genügen die Richtungskosinus ψ_2' , ψ_2'' , ψ_2''' der Bedingung:

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta & \cos \psi_2' \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha & \cos \psi_2'' \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 & \cos \psi_2''' \\ \cos \psi_2' & \cos \psi_2'' & \cos \psi_2''' & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Die Größe der Konstante M berechnet sich also aus der Formel:

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta & Mh \cos \psi_1' \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha & Mk \cos \psi_1'' \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 & Ml \cos \psi_1''' \\ Mh \cos \psi_1' & Mk \cos \psi_1'' & Ml \cos \psi_1''' & 1 \end{vmatrix} = 0$$

| | ist das Symbol einer Determinante.

Schon Seite 13 ist erwähnt worden, daß nicht alle Individuen einer Kristallart von den gleichen Wachstumsflächen begrenzt sein müssen, daß aber eine beschränkte Zahl von Normalenrichtungen zu natürlichen Kristallflächen beobachtbar sind. Jetzt wissen wir, daß bei ein und derselben Kristallart alle diese Richtungen in einer einfachen Beziehung zueinander stehen. An Stelle des Gesetzes der Winkelkonstanz tritt dieses erweiterte Rationalitätsgesetz. Es ermöglicht uns jetzt auch darzutun, daß so verschiedene Ausbildungen, wie etwa die in den Fig. 17—25 dargestellten, einer Spezies zugerechnet werden können, weil alle Flächenlagen sich auf eine gleiche Einheitsfläche einfach rational beziehen lassen. Jede Kristallart hat unter gegebenen äußeren Bedingungen eine gewisse Metrik, gewisse kristallographische Konstanten (Achsenverhältnis und Achsenwinkel), die sie morphologisch charakterisiert. Und es ist nur ein Ausfluß dieser allgemeinen Gesetzmäßigkeit, daß unter sehr ähnlichen Wachstumsverhältnissen Begrenzungsflächen erscheinen, die die gleichen Winkel miteinander bilden, während bei abweichenden Verhältnissen doch immer die Metrik erhalten bleibt, das heißt, auf gleiche Temperatur und gleichen Druck bezogen, Wachstumsflächen erscheinen, die sich rational auf gleiches Achsenverhältnis beziehen lassen.

So ist erst durch Auffindung des Rationalitätsgesetzes (*Hauy*) die Kristallographie zur Wissenschaft geworden. Allein auch dieses Gesetz ist in Wirklichkeit kein von dem schon bekannten Grundgesetz (die Kristalle sind reell homogene Diskontinuen) unabhängiges Gesetz. Es läßt sich aus jenem ableiten. Es ist die Struktur der Kristalle, die uns dieses eigentümliche Verhalten verständlich macht.

Betrachten wir ein triklinen Raumgitter, so sehen wir sofort, daß die nach den drei Koordinatenachsen verschiedene Metrik im Raumgitter selbst begründet ist, indem ja die Identitätsabstände auf der *a*-, *b*- und *c*-Achse (die Perioden) verschieden sind. Es seien *a*, *b*, *c* diese Perioden. Denken wir uns ein Massenteilchen im Nullpunkt, ferner Ebenen gelegt, die in 1*a*, 1*b*, 1*c* oder 2*a*, 2*b*, 2*c*, allgemein *m a*, *m b*, *m c* schneiden, so erhalten wir ein Parallelsystem einander (elementar) identischer Ebenen, auf denen alle Massenteilchen des zum Nullpunkt gehörigen Elementargitters¹⁾ liegen. Die Teilchen bilden auf den Flächen Gitternetze, und die Flächen sind relativ dicht mit Massenteilchen besetzt. Wir können diese Flächen zur Einheitsfläche wählen, also das Verhältnis der Identitätsabstände selbst zum Achsenverhältnis *a*:*b*:*c* bestimmen. Die aufeinander folgenden parallelen Ebenen können wir uns etwa numeriert denken und als (111)₀, (111)₁, (111)₂, (111)₃ ... bezeichnen, wie das für ein einfaches Elementarparallelepiped (die Struktur ist wieder unendlich ausgedehnt zu denken) in Figur 120 dargestellt ist. Versuchen wir nun andere Ebenen zu legen, derart, daß sie relativ dicht mit Massenteilchen besetzt sind, so sehen wir sofort, daß die Achsen in *m a*:*n b*:*o c* so geschnitten werden müssen, daß *m*, *n*, *o* relativ einfache ganze Zahlen sind. Bereits die Betrachtung der Koordinatenebene *a b* zeigt dies (Fig. 121). Darin liegen die Schnittlinien der Ebenen (*hkl*), und diese enthalten die Massenteilchen in umso kürzeren Abständen, je einfacher *m*, *n*, *o* bzw. die Indizes (*hkl*) sind.

¹⁾ Elementargitter = Gitter der Eckpunkte der Elementarparallelepipede.

Das Gitternetz der Eckpunkte der Elementarparallelepipede bildet in jeder Ebene (hkl) ein Netzsystem, dessen Gestalt außer von $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ nur von hkl abhängig ist. Der Inhalt eines kleinsten Parallelogrammes dieser Netzebene läßt sich (Beweis siehe Kapitel 4) berechnen zu:

$$J^2_{(hkl)} = h^3 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2h k a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2h l a b^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + 2k l a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha).$$

Der Abstand zweier nächster, elementar identischer Ebenen wird zu

$$\delta = \frac{abc \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}}{J(hkl)}.$$

Aus der ersten Formel ist ersichtlich, daß der Inhalt dieser Parallelogramme umso kleiner ist, je einfacher die Zahlen hkl sind. Da die Massenteilchen sich mindestens in Elementargitternetzen wiederholen müssen (siehe Seite 18), ist *ceteris paribus*

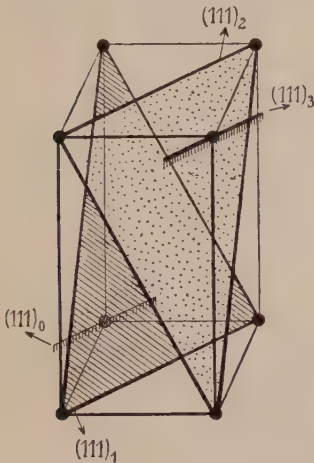


Fig. 120. Durch Gitterpunkte gehende Ebenen (111).

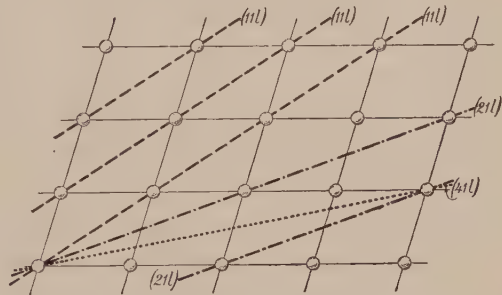


Fig. 121. Koordinatenebene $ab = (001)$ mit Spuren von dicht mit Massenteilchen besetzten Ebenen.

die Belastung einer Ebene mit Massenteilchen umso größer, je kleiner die Gitterparallelogramme auf der betreffenden Ebene sind.

Die Ebenen mit kleinen ganzzahligen Indizes sind somit zugleich die am stärksten belasteten. Und das auf die Wachstumsflächen eines Kristalles bezügliche „Gesetz“ der Rationalität der Indizes würde lediglich aussagen, daß die häufigsten Wachstumsflächen zugleich relativ stark belastete Flächen darstellen. Es erfährt also dieses Gesetz durch die Diskontinuumsbetrachtung eine einfache Erläuterung.

Es muß jedoch erwähnt werden, daß das früher als einheitlich angesehene Gesamtrationalitätsgesetz zwei ungleichwertige Wurzeln hat. Man hat dieses Gesetz schon lange als empirisch feststehend betrachtet und daraus abgeleitet, daß die Kristalle keine fünfzähligen Achsen besitzen können. Das Auftreten fünfzähliger Achsen würde nämlich ohne weiteres bedingen, daß die einer Fläche gleichwertigen Flächen Indizes besitzen, die im irrationalen Verhältnis zu denen der Ausgangsflächen stehen. Fünfzählige Achsen sind aber mit der homogenen diskontinuierlichen Struktur der Materie unverträglich. Da es heute als Tatsache angesehen werden kann, daß die Kristalle raumgitterartig struiert sind, kann mit Sicherheit behauptet werden, daß wir nie Kristalle mit fünfzähligen Achsen auffinden werden. Flächen mit sehr hohen Index-

zahlen sind im übrigen lediglich Flächen von geringer Belastung und kleinem Elementarabstand. Es ist nicht einzusehen, warum sie unter bestimmten Bedingungen nicht in Wachstums- oder noch eher in Lösungsformen vorkommen sollten. Je höher die Indexzahlen sind, umso schwieriger ist es zu erkennen, ob von einem wirklich rationalen oder irrationalen Verhältnis gesprochen werden kann. In der Tat kennt man derartige Flächen an einer Reihe von Kristallen, insbesondere häufig als erste Lösungsflächen. Man nennt sie, da sie in ihren Winkelwerten Flächen mit einfachen Indizes benachbart sind, Vizinalflächen. Es können solche Flächen jedoch auch beim Wachstum auftreten.

Häufig liegen sie in parallel bestimmten Kantenrichtungen und erzeugen dann auf den Hauptflächen eine Streifung, die als Kombinationsstreifung bezeichnet wird.

Auf Grund der Formeln auf Seite 89 läßt sich eine Normalreihe der Flächenfolge mit abnehmender Belastung aufstellen. Sobald aber außer in den Eckpunkten eines Elementargitters weitere Massenteilchen vorhanden sind, werden diese die tatsächliche Reihenfolge verändern. Es ist dann zunächst auf die Lage und die verschiedenen Atomgewichte der Massenteilchen Rücksicht zu nehmen. Außerdem besitzt jedes Raumsystem seine individuellen Merkmale. Das Problem ist einer systematischen Behandlung fähig, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden kann.

Die Erläuterung des Rationalitätsgesetzes an Hand der strukturellen Erscheinungen ist für uns in doppelter Hinsicht wertvoll.

Erstens zeigt sie uns, daß dieses Gesetz unabhängig von der besonderen Wahl der Koordinatenachsenrichtungen Gültigkeit hat. Nehmen wir irgend drei häufige, mögliche Kantenrichtungen zu Koordinatenachsen, die von einer häufigen Fläche in bestimmten Verhältnissen geschnitten werden, so werden, auf diese Achsen und Verhältnisse bezogen, die Indizes der übrigen Flächen (von der Vizinalflächenbildung [siehe oben] abgesehen) wieder ganzzahlig sein. Die Kantenrichtungen sind ja dann als Schnittlinien häufiger Wachstumsflächen relativ dicht besetzte Punktreihen, die wieder ihre Metrik in sich besitzen. Man kann so aus vier häufigen Flächen (die nicht zwei parallele Schnittkanten haben) in einfacher Weise alle anderen häufigen Wachstumsflächen ableiten, indem man drei von ihnen zu kristallographischen Achsenebenen und die vierte zur Einheitsfläche macht. Indessen werden wir, wegen der Symmetriebeziehungen, bei den kristallographischen Achsenkreuzen bleiben, die Seite 65—88 eingeführt wurden. Und da ergibt sich nun zweitens durch die Betrachtung der Strukturen, was für Flächen, darauf bezogen, in den einzelnen Kristallsystemen zweckmäßig als Einheitsfläche zu wählen sind. Im triklinen, monoklinen und rhombischen System sind an sich in den Koordinatenachsenrichtungen die Identitätsabstände verschieden. Das Verhältnis $a:b:c$ der Einheitsfläche (das Achsenverhältnis der Kristallart) wird daher ein beliebiges, an sich irrationales sein müssen. Wir wählen eine prominente Fläche, die alle drei Achsen schneidet, zur Einheitsfläche, sie entspricht strukturell vielleicht gerade dem Verhältnis $a_0:b_0:c_0$ der Identitätsabstände auf den kristallographischen Achsen. Sie kann aber (sofern wir über die Struktur noch

nichts Spezielles kennen) auch eine Fläche $ma_0 : nb_0 : oc_0$ sein, wenn wegen der besonderen Massenverteilung oder der Wachstumsbedingungen die Fläche $a_0 : b_0 : c_0$ zurücktritt.

Im tetragonalen System¹⁾ sind die Identitätsabstände auf den gleichwertigen Achsen a und b (a_1, a_2) einander gleich. Es ist somit immer eine dicht besetzte Fläche konstruierbar mit $a : b : c = 1 : 1 : c$, oder kurz mit dem Verhältnis $a : c = 1 : x$. Eine derartige Fläche werden wir daher unter allen Umständen als Einheitsfläche wählen, sie schneidet die horizontalen Achsen in absolut gleichen Abständen.

Im kubischen System sind auf den drei kristallographischen Achsen die Identitätsabstände einander gleich. Einheitsfläche (111) wird hier somit eine Fläche, die alle drei Achsen in absolut gleichen Abständen schneidet. Das Achsenverhältnis für alle kubischen Substanzen ist gleich $1 : 1 : 1$.

Besonderer Bemerkungen bedarf es noch hinsichtlich des rhomboedrischen (trigonalen) und hexagonalen Kristallsystems. Bereits ist erwähnt worden, daß hier die Flächenlagen gleichzeitig auf drei horizontale Achsen bezogen werden, wobei die positive a_1 -Achse mit der positiven a_2 -Achse einen Winkel von 120° bildet, der durch die negative a_3 -Achse halbiert wird. Die a -Achsen sind einander gleichwertig, die Identitätsabstände sind dieselben, die Einheiten müssen somit gleich genommen werden. Hinsichtlich a_1, a_2, c bleibt alles den vorhergehenden Ableitungen gemäß bestehen, die darauf bezüglichen Indizes sind h, k, l . Das Achsenverhältnis wird durch $1 : 1 : c$ ($1 : c$) bestimmt.

Es ist klar, daß bei gegebenem hkl der auf a_3 bezügliche Index, den wir i nennen wollen, eindeutig bestimmt ist. Es handelt sich nur darum, abzuleiten, wie er aus h und k gefunden werden kann.

Es seien (Fig. 122) a_1', a_2', a_3' die Achsenabschnitte einer Fläche, bezogen auf die a_1, a_2, a_3 -Achse, $GE \parallel CF$, dann ist $\triangle CGE$ gleichseitig. Es verhalten sich nun:

$$DC : DG = CF : GE, \text{ und es ist } GE = CE = a_3', \text{ mithin} \\ a_1' : (a_1' - a_3') = a_2' : a_3',$$

$$\text{daraus folgt: } a_3' = \frac{a_1' \cdot a_2'}{a_1' + a_2'}.$$

Setzt man die reziproken Werte der Achsenabschnitte (die Indizes)

$$\text{ein, so erhält man: } \frac{1}{i} = \frac{\frac{1}{k} \cdot \frac{1}{h}}{\frac{1}{k} + \frac{1}{h}}; \quad i = k + h; \text{ nun wird } a_3 \text{ negativ}$$

¹⁾ In den tetragonalen Tetartoedrien lassen sich die a -Achsen senkrecht zur c -Achse verschieden wählen. Auch in der enantiomorphen und hemimorphen Hemiedrie, sowie der Holoedrie sind zwei Paare von Digyren, bzw. Symmetrieebenen vorhanden, die rechte Winkel miteinander bilden. Ähnliches gilt für das hexagonale System. (Stellungsunterschied siehe Kapitel über Formen.)

geschnitten, woraus folgt, daß der auf die a_3 -Achse bezogene Index der negativen Summe $h + k$ gleich ist.

Man schreibt nun in diesen Kristallsystemen das Symbol einer Fläche vollständig als $(h k \bar{l})$ und weiß, daß l stets der Summe von $h + k$ gleich sein muß¹⁾.

Geht die Fläche der a_1 -Achse parallel, so muß das Symbol lauten: $(0 h \bar{h} 1)$, geht sie der a_2 -Achse parallel: $(h 0 \bar{h} 1)$, der a_3 -Achse: $(h \bar{h} 0 1)$. Flächen parallel der c -Achse lauten symbolisiert $(h k \bar{i} 0)$. Die Einheitsfläche würde zu $(1 1 \bar{2} 1)$, doch kann man auch eine Fläche $(1 0 \bar{1} 1)$ dazu bestimmen. Jede Fläche $(h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot 1)$ schneidet, parallel verschoben, die a_1 - und a_2 -Achse in der Einheit, somit, da beide gleichwertig sind, in absolut gleichen Abständen. Die Fläche $(0 0 0 1)$ geht der Ebene der horizontalen Achsen parallel.

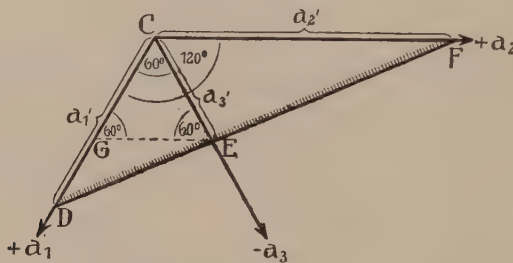


Fig. 122. Achsenabschnitte auf den Horizontalachsen bei hexagonalem Achsenkreuz.

β. Die Bezeichnung von Kanten und Richtungen. Zonenverband und Zonengesetz

Wir gehen nun über zur Darstellung der Bezeichnungsweise von Richtungen. Äußerlich fallen uns ja an einem Kristall nicht nur die Flächen, sondern auch die Kanten auf.

Es genügt bei der Kontinuumsbetrachtung, wenn wir von Kanten (d. h. Schnittlinien zweier Flächen) oder von irgendwelchen Geraden die Richtungen kennen, beispielsweise wissen, welche Winkel sie mit den Koordinatenachsen bilden. Wir können uns daher jede Kante kurzweg durch den Nullpunkt gelegt denken. Nun wird die Richtung einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden durch das Verhältnis der Koordinaten irgendeines ihrer Punkte bestimmt, da dieses Verhältnis für alle auf der Geraden liegenden Punkte gleich bleibt. Die auf die drei Achsen bezüglichen Koordinaten messen wir mit verschiedenen Einheitsmaßstäben, deren Verhältnis zueinander dem Achsenverhältnis gleichkommt, genau so, wie wir das bei der Betrachtung der Ebenengleichungen getan haben (Seite 87). Das für eine bestimmte Gerade kennzeichnende Koordinatenverhältnis $X:Y:Z$ bringen wir durch Erweitern oder Abkürzen auf

¹⁾ Oder man schreibt auch nur $(h k l)$ und berücksichtigt, daß $h + k + l = 0$ sein muß.

ganze teilerfremde Zahlen und nennen die so erhaltenen Zahlenwerte uvw die Indizes der Geraden. $[uvw]$ (in eckigen Klammern) stellt das Symbol der Geraden dar.

$[100]$ ist das Symbol der a -Achse,

$[010]$ das Symbol der b -Achse,

$[001]$ das Symbol der c -Achse (siehe Fig. 119, Seite 85);

$[uv0]$ geht bei beliebiger übriger Richtung der Fläche (001) parallel,

$[u0w]$ der Fläche (010) ,

$[0vw]$ der Fläche (100) .

Negative Koordinatenwerte werden durch ein über die betreffenden Indizes gesetztes Minuszeichen kenntlich gemacht. Es gilt auch hier der Erfahrungssatz, daß an natürlichen Wachstumsformen auftretende Kanten relativ einfache Indizes besitzen. Die Betrachtung der strukturellen Verhältnisse macht dies ohne weiteres verständlich. Häufige Kanten sind dann relativ dicht mit Massenteilchen besetzte Punktreihen. Bei trigonalen und hexagonalen Kristallen beziehen sich u, v, w auf die a_1 -, a_2 - und c -Achse. (Andere Symbolisierung siehe im folgenden Kapitel.)

Von Kristallflächen, die einer Geraden parallel gehen, beziehungsweise eine Geradenrichtung gemeinsam haben, sagt man, sie lägen in einer Zone, sie seien tautozonal. Die Gerade heißt Zonenachse. Je zwei Flächen einer Zone schneiden sich in einer Kante, eben dieser Zonenachse, denn die Schnittkante ist die beiden Flächen gemeinsame Geradenrichtung. Zonenverbände bei Kristallen lassen sich daher sehr oft an der Parallelität der Kanten erkennen, doch können auch mehrere Flächen, die am Kristall nicht zum Schnitt kommen, unter sich parallele Schnittgeraden haben. Es ist klar, daß es zwischen den Indizes einer Geraden und einer Fläche gewisse Beziehungen gibt, wenn diese Gerade in der Ebene liegt, beziehungsweise ihr parallel gehen soll. Ferner muß notwendigerweise aus der Kenntnis der Indizes zweier Flächen das Symbol der Schnittkante abgeleitet werden können.

Zwei Gerade ihrerseits bestimmen eine beiden angehörige Ebene.

Die analytisch-geometrische Betrachtung gestattet ohne weiteres, diese Beziehungen formelgemäß zu fassen. Die Gleichung einer durch den Nullpunkt gelegten Ebene ist ja (siehe S. 87)

$$hX + kY + lZ = 0,$$

wo (hkl) die Indizes der Ebene, X, Y, Z die Koordinaten irgendeines ihrer Punkte sind, bezogen auf Einheitsmaßstäbe, die sich wie $a:b:c$ verhalten.

$\frac{X}{u} = \frac{Y}{v} = \frac{Z}{w}$ ist analoger Weise die Gleichung einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden $[uvw]$.

I. Eine Gerade liegt in einer Ebene, wenn sie zwei Punkte mit ihr gemeinsam hat, also außer dem Nullpunkt etwa noch den Punkt mit den Koordinaten uvw selbst.

Die Bedingung, daß eine Ebene (hkl) einer Zone $[uvw]$ angehört, lautet daher:

$$hu + kv + lw = 0.$$

II. Eine Gerade $[uvw]$ ist gleichzeitig zwei Ebenen $(h_1 k_1 l_1)$ und $(h_2 k_2 l_2)$ zugehörig, somit deren Schnittkante, wenn die Gleichungen

$$h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0$$

$$h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0$$

gleichzeitig erfüllt sind.

Das ergibt die notwendigen und hinreichenden Bedingungen

$$u : v : w = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (l_1 h_2 - l_2 h_1) : (h_1 k_2 - h_2 k_1).$$

Dem Gedächtnis prägt sich vielleicht besser die Determinantenform ein:

h_1	k_1	l_1	h_1	k_1	l_1
h_2	k_2	l_2	h_2	k_2	l_2
	u	v	w		

III. Die durch zwei Schnittkanten $[u_1 v_1 w_1]$, $[u_2 v_2 w_2]$ bestimmte Ebene (hkl) läßt sich mittels der beiden Gleichungen

$$h u_1 + k v_1 + l w_1 = 0$$

$$h u_2 + k v_2 + l w_2 = 0$$

auf analoge Weise zu $h : k : l = (v_1 w_2 - v_2 w_1) : (w_1 u_2 - w_2 u_1) : (u_1 v_2 - u_2 v_1)$ berechnen.

u_1	v_1	w_1	u_1	v_1	w_1
u_2	v_2	w_2	u_2	v_2	w_2
	h	k	l		

Diese drei Zonengleichungen spielen bei der Deutung von Kristallformen eine große Rolle, die Indizes einer Fläche, die gleichzeitig zwei bekannten, beziehungsweise berechenbaren Zonen angehört, lassen sich so finden. Bei den Berechnungen im trigonalen und hexagonalen System wird der dritte Index einfach weggelassen und nach der Ausführung als negative Summe $(h + k)$ wieder ergänzt. Diese Ergänzung ist beim Zonensymbol nicht statthaft. (Siehe darüber folgendes Kapitel.) Aus den Zonengleichungen folgt: Zwei rationale Flächen bestimmen immer eine rationale Kante. Zwei rationale Kanten bestimmen ihrerseits eine rationale Fläche. Ausgehend von vier Flächen, von denen keine drei tautozonal sind, können wir alle übrigen finden. (Zonenverband, Zonengesetz).

Es war *Christian Samuel Weiß*, der 1809 einen Gedanken von *René Just Haüy* aufgriff und die kristallographischen Achsen als Grundelemente in die Kristallographie einführte. Er war es auch, der auf die große Bedeutung der Zonenverbände aufmerksam machte. Die Bezeichnung der Flächen und Kanten durch Indizes stammt von *W. H. Miller* (1825). *Miller* wählte bei den rhomboedrischen Kristallen die Polkanten des Rhomboeders $(10\bar{1}1)$ als Achsen, während *Auguste Bravais*, der Begründer der Kristallstrukturlehre, dem hexagonalen Achsenkreuz den Vorzug gab¹⁾. Lange Zeit war in Deutschland eine Bezeichnungsweise von *Karl Friedrich Naumann*, in Frankreich eine von *A. Lévy* in Gebrauch.

¹⁾ Es möge bereits hier erwähnt werden, wie man aus den auf das hexagonale Achsenkreuz bezüglichen Indizes einer Fläche (*Bravais'sche Indizes*) diejenigen erhält, welche sich auf die Kanten des Rhomboeders mit der Fläche $(10\bar{1}1)$ als Seitenfläche beziehen (*Millersche Indizes*). Heißen die ersteren (hkl) , die letzteren (pqr) , so gelten die Transformationen:

$$p = 2h + k + l; \quad q = k - h + l; \quad r = -2k - h + l;$$

$$h = \frac{p - q}{3}; \quad k = \frac{q - r}{3}; \quad \bar{l} = \bar{h} + \bar{k}; \quad l = \frac{p + q + r}{3}.$$

Einer der ersten, der sich mit dem Problem der Kristallstruktur befaßte, war *René Just Haüy* (1781). Die Beziehung zwischen Raumgitterstruktur und Kristalleigenschaften erkannte der geniale *Auguste Bravais* (1848). *A. Schoenflies* (1891) und *E. v. Fedorow* haben ungefähr gleichzeitig eine vollkommene Ableitung der möglichen Symmetrieeigenschaften homogener Diskontinuen gegeben. Der Nachweis der Raumgitterstruktur mittels Röntgenstrahlen ist auf eine Anregung von *M. v. Laue* (1911) zurückzuführen. Eine systematische Behandlung der ganzen Problemstellung vom Standpunkt des Kristallographen aus hat der Verfasser versucht (1918).

γ. Die Bezeichnung von Punktlagen und die Darstellung der Strukturen

Schließlich müssen wir uns noch darüber Rechenschaft geben, wie wir bei Beschreibung einer Struktur Punktlagen anzugeben haben.

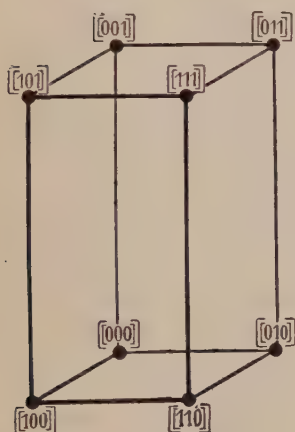


Fig. 123. Punktbezeichnung im Elementarparallelepiped.

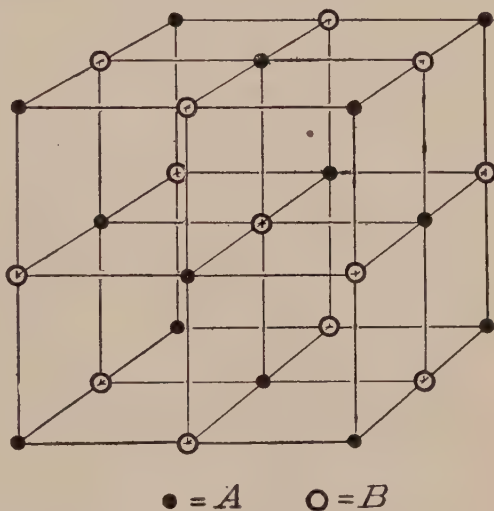


Fig. 124. Atomverteilung im Elementarwürfel des Typus Kochsalz (nach Bragg).
A = Na; B = Cl.

Wir benutzen zur Darstellung die Seite 74ff. erläuterten Elementarparallelepipede, deren Kanten den kristallographischen Achsen parallel gehen und deren Kantenlängen den Identitätsabständen entsprechen. Die Darstellung der Verhältnisse der Massenverteilung in einem solchen Elementarparallelepiped ist für die Strukturbeschreibung vollkommen genügend, denn die Gesamtstruktur besteht ja nur aus einer lückenlosen, parallelen Aneinanderreihung solcher Elementarparallelepipede, und jedes Elementarparallelepiped enthält mindestens den Raum der Nichtidentität.

Ja es genügt in einem Elementarparallelepiped diejenigen Punkte anzugeben, die nicht durch Translation von der Länge der Kantenrichtungen auseinander ableitbar sind.

Zum Eckpunkt links hinten unten, dem Nullpunkt $[000]$ ¹⁾ des Elementarparallelepipeds, gehören ohne weiteres alle Punkte $[rst]$, worin r, s, t irgendwelche $+$ oder $-$ ganze Zahlen einschließlich Null sind. Die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds stellen ja die Einheiten dar, so daß alle diese Punkte Eckpunkte der parallel aneinander gereihten Elementarparallelepipde sind. Die Eckpunkte des ersten Elementarparallelepipeds lauten beispielsweise (Fig. 123) $[000]$, $[010]$, $[100]$, $[110]$, $[001]$, $[011]$, $[101]$, $[111]$. Es genügt, von allen diesen Punkten den Punkt $[000]$ anzugeben.

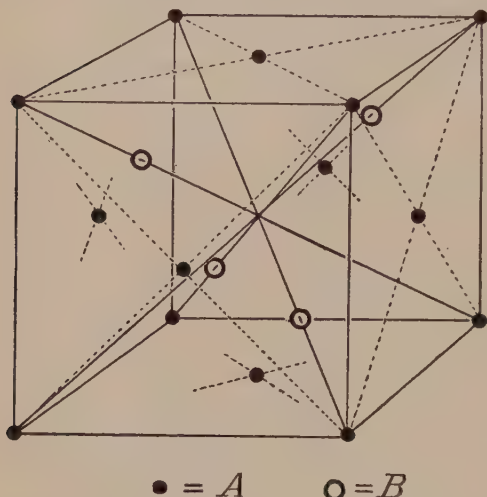


Fig. 125. Atomverteilung im Elementarwürfel des Typus Zinkblende (nach Bragg).

A = Zn; B = S.

Alle anderen Punkte $[mnp]$ bilden mit den Eckpunkten kongruente Gitter, die Koordinaten der elementar zugehörigen Punkte sind daher gegeben durch $[m + r, n + s, p + t]$, wobei r, s, t die gleiche Bedeutung zukommt wie vorhin. Es genügt, die Koordination von $[mnp]$ im ersten Elementarparallelepiped anzugeben. m, n, p sind dann echte Brüche mit Einschluß von Null.

So bilden beispielsweise in den kubisch kristallisierenden Substanzen Ag, Au, Cu, Pb, Al die Atomschwerpunkte flächenzentrierte, würfelförmige Gitter (Fig. 106).

Die Struktur als Massenverteilung wird durch die Angabe der Kantenlänge der Würfel und durch die Feststellung, daß in $[000]$ $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ Atomschwerpunkte gleicher Art liegen, eindeutig bestimmt.

Die Kantenlängen besitzen folgende Größe:

Al = $4,04 \times 10^{-8}$ cm; Pb = $4,91 \times 10^{-8}$ cm; Cu = $3,60 \times 10^{-8}$ cm;

Au = $4,08 \times 10^{-8}$ cm; Ag = $4,07 \times 10^{-8}$ cm.

Die in einem Elementarwürfel erkenntlichen Schwerpunktlagen von Na und Cl des kubisch kristallisierenden Steinsalzes (NaCl) gehen aus Fig. 124 hervor.

Die Na-Atome haben die Lagen von $[000]$ $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, die Cl-Atome von $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ $[\frac{1}{2} 0 0]$ $[0 \frac{1}{2} 0]$ $[0 0 \frac{1}{2}]$. a (die Würfelkantenlänge) = $5,62 \times 10^{-8}$.

Gleiche Struktur (natürlich mit etwas anderen Kantenlängen) besitzen NaF, KCl, usw. Im Strukturwürfel des Diamanten (C) liegen die C-Atomschwerpunkte in $[000]$ $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$ $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}]$ $[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$ $[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]$
 $a = 3,55 \times 10^{-8}$ cm.

Ähnlich ist der Bau von Zinkblende (ZnS) (kubisch hemimorph). Die Lagen der ersten vier Punkte kommen den Zn-, die der zweiten vier Punkte den S-Atomen zu.
 $a = 5,39 \times 10^{-8}$ cm. (Fig. 125).

¹⁾ Punktsymbole werden in doppelte eckige Klammern gesetzt.

Bemerkt sei noch, daß Punkt- und Kantensymbolisierung in einfachem Zusammenhang stehen. Die teilerfremden, ganzzahligen Indizes uvw einer Geraden können als die Koordinaten eines Punktes der durch den Nullpunkt gelegten Geradenrichtung aufgefaßt werden. Es sind, weil es keine kleineren ganzzahligen Werte von gleichem Verhältnis gibt, die Koordinaten des zum Nullpunkt nächsten Eckpunktes der Elementarparallelepipedeteilung in dieser Richtung. Unmittelbar ist so ersichtlich, daß einfache Indizes von Kanten relativ dicht besetzten Punktreihenrichtungen entsprechen.

4. Kristallprojektion und Kristallberechnung

a) Stereographische Projektion und sphärisch-trigonometrische Kristallberechnung

Mit den charakteristischen Winkelverhältnissen, die wir an ein und derselben Kristallart zwischen den Wachstumsflächen finden, stehen Achsenverhältnis, Zonenverband und Art der Indizes in eindeutigem Zusammenhang. Sind die Achsenwinkel α, β, γ und das Achsenverhältnis $a:b:c$ bekannt, so müssen sich die Winkel zwischen irgend zwei Flächen ($h_1k_1l_1$) und ($h_2k_2l_2$) berechnen lassen. Umgekehrt wird ja das Achsenverhältnis aus Winkelmessungen erschlossen. Eine triklinische Kristallart ist ihrem Wesen nach bekannt, wenn die drei Winkel der Koordinatenachsen α, β, γ , ferner das Achsenverhältnis $a:1:c$ bestimmt sind. Dazu sind fünf voneinander unabhängige Winkelmessungen nötig. Für monokline Kristalle wird von vornherein $\alpha = \gamma = 90^\circ$ genommen, drei Winkelmessungen genügen zur Aufstellung von $a:1:c$ und $\angle \beta$.

Rhombische Kristalle werden auf ein $a:1:c$ bezogen, das einem Achsenkreuz mit $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ angehört. Aus zwei Winkeln müssen a und c berechenbar sein.

Rhomboedrische, hexagonale und tetragonale Kristalle sind auf Achsen mit ganz bestimmten Winkeln zueinander bezogen, und es sind die horizontalen Achsen einander gleichwertig; $1:c$, das Achsenverhältnis, muß lediglich bestimmt werden. Es kann aus einer Winkelmessung erschlossen werden. In allen kubischen Kristallarten bilden Flächen mit gleichen Indizes an verschiedensten Individuen die gleichen Winkel miteinander, da von vornherein $a:b:c = 1:1:1$ ist, und die Winkel $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ sind.

Alle Berechnungen an Kristallen, handle es sich um die Bestimmung der Indizes oder um die Festlegung eines Achsenverhältnisses, können nach Kenntnis der Winkel (siehe Winkelmessung Seite 11ff.) methodisch in verschiedener Weise vorgenommen werden. Trigonometrische, vektoranalytische, analytisch-geometrische oder graphische Behandlung der Aufgaben ist möglich. Eine Projektionsart, die Kugel-

projektion, und ihre weitere Projektion auf eine Ebene, die stereographische Projektion, leisten uns bei der Erläuterung dieser Verhältnisse besonders gute Dienste.

Wir denken uns um einen beliebigen Punkt im Innern eines Kristalls eine Kugel konstruiert. Der Kristall wird gemäß unserer Vereinbarung aufgestellt: die c -Achse ist Vertikalachse. Die Lage¹⁾ der vorhandenen Symmetrieelemente ist dann die der Figuren 39—67. Jede durch das Zentrum der Kugel gehende Gerade besitzt mit der Kugeloberfläche einen Durchstoßpunkt. Der Geraden entspricht eine bestimmte Richtung im Kristall, die durch eben diesen Durchstoßpunkt fixiert wird. Die $+c$ -Achse selbst wird beispielsweise im Nordpol, die $-c$ -Achse im

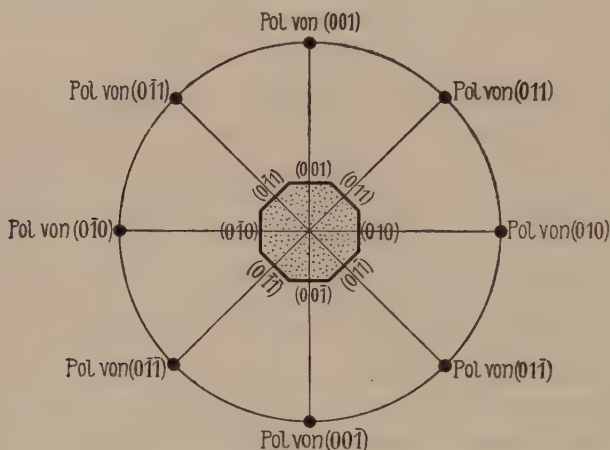


Fig. 126. Kugelprojektion. Vertikalschnitt durch die Kugel.

Südpol ausstechen. Handelt es sich um einen Kristall mit rechtwinkligem Achsenkreuz (rhombisch, tetragonal, kubisch), so werden a - und b -Achse die Kugeloberfläche in der Äquatorialebene schneiden, die a -Achse vorn und hinten, die b -Achse rechts und links. Die Lage einer Fläche wird durch die Lage des Durchstoßpunktes ihrer Normalen genügend charakterisiert. Wir fällen somit vom Kugelmittelpunkt die Lote auf die Flächen und suchen ihre Durchstoßpunkte mit der Kugeloberfläche auf. Diese Durchstoßpunkte nennen wir die Pole der Flächen, oder kurz die Flächenpole (Fig. 126).

Handelt es sich um einen rhombischen Kristall, so fällt beispielsweise der Pol von (001) in den Nordpol, der Pol von $(00\bar{1})$ in den Südpol. (100) und (010) haben ihre Pole in der Äquatorialebene im Winkelabstand von 90° (vorn und rechts seitlich).

Jede Flächennormale bildet mit irgendeiner der Ebene angehörigen Geraden rechte Winkel; Flächen, die einer Zone angehören, haben eine

¹⁾ Mit Ausnahme der monoklin hemimorphen Klasse, wo die Digyre zur b -Achse gewählt wird.

Gerade, die Zonenachse, gemeinsam. Alle Lote tautozonaler Flächen stehen daher senkrecht auf der Zonenachse, sie liegen in einer durch den Kugelmittelpunkt gehenden Ebene, die ihrerseits senkrecht auf der Zonenachse steht. Nun schneidet aber jede durch den Mittelpunkt gehende Ebene die Kugel in einem größten Kreis (Großkreis). Daraus folgt unmittelbar der wichtige Satz: Die Pole tautozonaler Flächen liegen auf einem Großkreis. Die Flächen erscheinen somit bei dieser Darstellung als Punkte, die Zonen als Großkreise (Zonenkreise). Der äußere Winkel, den zwei Flächen miteinander bilden, ist nach Seite 12 gleich dem Flächennormalenwinkel (siehe auch Fig. 127a). Denken wir uns den Zonenkreis, auf dem zwei Flächen liegen, in 360° eingeteilt, so lassen sich aus der Lage der Pole die von den Flächen gebildeten

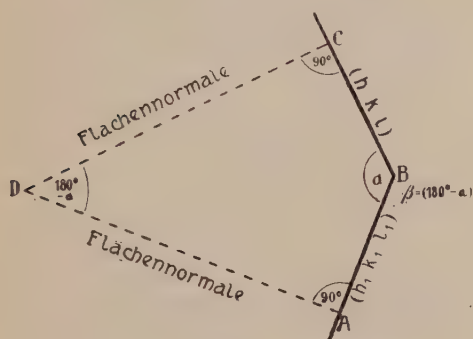


Fig. 127 a. Innerer Flächenwinkel und Normalenwinkel.

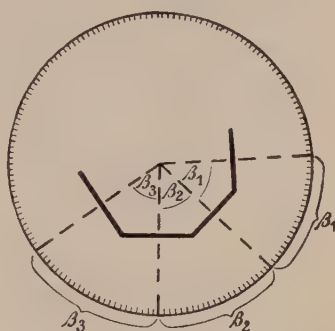


Fig. 127 b. Die Winkel zwischen tautozonalen Flächen.

Winkel direkt ablesen (Fig. 127b). Den Winkel, den zwei Kanten (Zonenachsen) miteinander bilden, können wir an dem Winkel, den die zugehörigen Zonenkreise miteinander bilden, wiedererkennen. Jeder Zonenkreis steht ja auf seiner Zonenachse senkrecht. Die Winkel zwischen den Zonenkreisen stellen somit Kantenwinkel, die Abstände zwischen zwei Flächenpolen auf der Kugel Flächenwinkel dar.

Denken wir uns die Kugel durch die Zonenkreise $[001]$ (enthält (100) und (010))¹⁾, $[010]$ (enthält (100) und (001)) und $[100]$ (enthält (010) und (001)) in Oktanten zerlegt, die wir wie in Fig. 128 numerieren wollen, so folgt, daß

- Flächen (hkl) ihre Pole im I. Oktanten,
- Flächen $(\bar{h}kl)$ im II. Oktanten,
- Flächen $(h\bar{k}l)$ im III. Oktanten,
- Flächen $(h\bar{k}\bar{l})$ im IV. Oktanten,
- Flächen $(hkl\bar{l})$ im V. Oktanten,
- Flächen $(\bar{h}kl\bar{l})$ im VI. Oktanten,
- Flächen $(\bar{h}\bar{k}l)$ im VII. Oktanten,
- Flächen $(h\bar{k}l)$ im VIII. Oktanten haben. (Fig. 129.)

¹⁾ Beachte die Gleichung $hu + kv + lw = 0$.

Alle Flächenpole ($h0l$) der Zone $[010]$ liegen auf dem Großkreis $(001)/(100)$, alle Flächenpole $(0kl)$ der Zone $[100]$ auf dem Großkreis $(010)/(001)$, alle Flächenpole $(hk0)$ der Zone $[001]$ auf dem Großkreis $(010)/(100)$.

Besitzt der Kristall bestimmte Symmetrieelemente, die man sich durch den Mittelpunkt der Kugel gelegt denkt, so muß, sofern alle einer

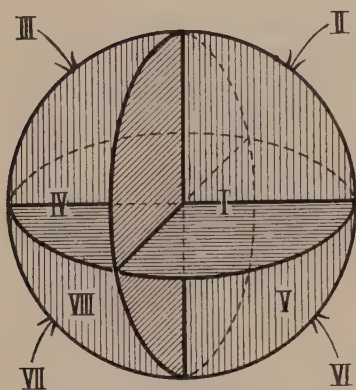


Fig. 128. Die Bezeichnung der Oktanten der Kugelprojektion.

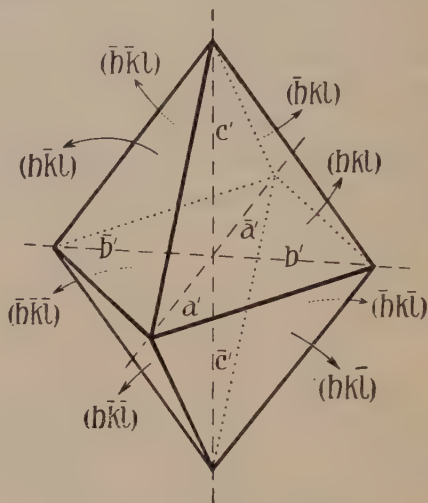


Fig. 129. Die Fläche (hkl) in den 8 Oktanten.

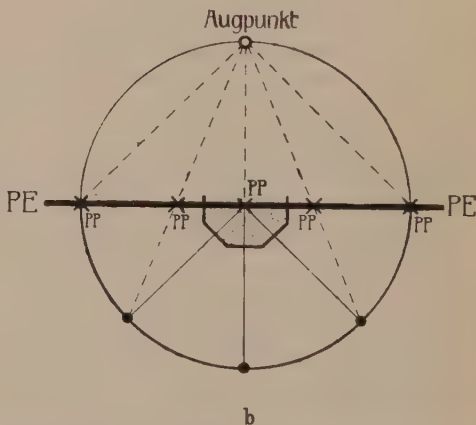
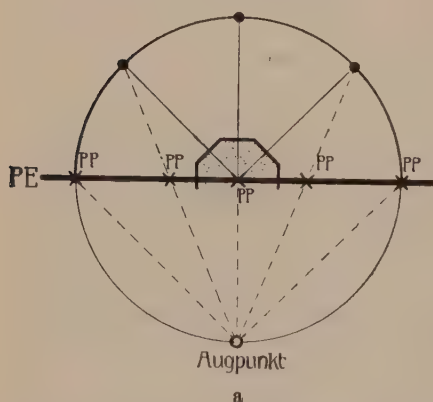


Fig. 130a und b. Die stereographische Projektion. Vertikalschnitt durch die Kugel.

Richtung oder Fläche gleichwertigen Richtungen oder Flächen eingetragen sind, auch die Polfigur in bezug auf diese Symmetrieelemente symmetrisch gebaut sein. Ist beispielsweise die c -Achse Digyre, so wird auch die Drehung der Kugel um die Vertikalachse eine Deckoperation der Polfigur darstellen. Ist die Ebene der a - und c -Achse eine Spiegelebene, so zerfällt die Polfigur in linke und rechte, einander spiegelbildliche Hälften u. s. f.

Es gibt nun ein einfaches Projektionsverfahren, mittels dessen wir die Polfigur auf der Kugel in eine Ebene winkeltreu projizieren können, wobei Kreise auf der Kugeloberfläche wieder als Kreise, beziehungsweise Kreisbögen¹⁾ erscheinen. Es ist das die sogenannte stereographische Projektion.

Projektionsebene (P. E.) ist gewöhnlich die Äquatorialebene, also die zur Zone [001] senkrechte Ebene. Augpunkt oder Zentralpunkt der Projektion ist dann für die obere Hälfte der Polfigur der Südpol, für die untere Hälfte der Nordpol (Fig. 130a und b). Man denkt sich also das Auge in dem Punkte der Kugeloberfläche, in dem diese von der im Mittelpunkte der Kugel auf der Projektionsebene errichteten Senkrechten durchstoßen wird. Die Punkte, in denen die Sehstrahlen vom Augpunkte zu den Flächenpolen die Projektionsebene durchstoßen, sind die Projektionspunkte (P. P.) der betreffenden Flächen.

Um die Flächenpole in den Oktanten I—IV zu projizieren, denkt man sich somit die Verbindungslinien der Flächenpole mit dem Südpol (unterer Pol) gezogen. Diese Verbindungslinien durchstoßen die Äquatorialebene in je einem Punkt. Dieser Punkt ist der Projektionspunkt (P. P.) des Flächenpols. Die Projektionen aller Flächenpole dieser Oktanten der Kugeloberfläche liegen innerhalb des der Äquatorialfläche entsprechenden Zonenkreises [001]. Dieser Kreis wird Grundkreis genannt. Auf ihn fallen alle Pole von Flächen ($hk0$), für welche Projektion und Pol identisch werden. Alle durch Nord- und Südpol gehenden Meridianebenen werden in der Projektion zu Durchmessern des Grundkreises, alle übrigen Großkreise stellen, wie die geometrische Untersuchung zeigt, Teile von Kreisen dar, die durch diametral entgegengesetzte Punkte auf dem Grundkreis gehen und deren Mittelpunkte sich ermitteln lassen. Ist die obere Hälfte der Polfigur symmetrisch gebaut, so kommt die gleiche Symmetrie der Anordnung der Projektionspunkte zu.

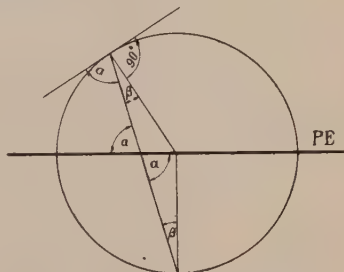


Fig. 131. Die stereographische Projektion ist winkeltreu.

Die Flächenpole der Oktanten V—VIII werden in genau der gleichen Weise projiziert, nur ist jetzt der Nordpol (oberer Kugelpol) Augpunkt. Um beiderlei Projektionspunkte voneinander zu unterscheiden, werden die den Oktanten I—IV zugeordneten Projektionspunkte (Augpunkt = Südpol) durch Kreuze, die den Oktanten V bis VIII zugeordneten (Augpunkt = Nordpol) durch kleine Kreise markiert.

Die stereographische Projektion hat vor anderen Projektionsverfahren gewisse Vorteile. Es sind die folgenden:

1. Die kleinsten Flächenelemente der Kugeloberfläche werden durch die Projektion konform, das heißt geometrisch ähnlich abgebildet, weil jede Tangentialebene an die Kugeloberfläche mit dem Sehstrahl den gleichen Winkel einschließt wie die Projektionsebene (siehe die ohne weiteres verständliche Fig. 131).

2. Aus dem gleichen Grunde ist die Projektion aller Kugelschneidungskreise, sofern diese nicht durch den Augpunkt gehen, wieder ein Kreis bzw. Kreisbogen. Geht der Kreis

¹⁾ Einschließlich gerader Linien.

auf der Kugel durch den Augpunkt, so ist seine Abbildung die Durchschnittlinie der Kreisebene mit der Projektionsebene, also eine Gerade.

Es sei zunächst die stereographische Projektion eines rhombischen Kristalles näher betrachtet.

(100), (010) und (001) stehen hier aufeinander senkrecht. Wird die Zone der c-Achse zum Grundkreis (Projektionsebene) gewählt, so liegt somit (001) im Zentrum des Grundkreises, (100) vorn, (010) in 90° Abstand rechts.

Alle Flächen $(hk0)$ $(\bar{h}k0)$ $(h\bar{k}0)$ $(\bar{h}\bar{k}0)$ haben ihre Projektionspunkte als Flächen der Zone [001] auf dem Grundkreis.

Der Durchmesser vorn-hinten, der (100) mit (001) und $(\bar{1}00)$ verbindet, enthält als Kreuze die Projektionspunkte der Flächen (h01) und $(\bar{h}01)$, als Kreise¹⁾ die Proj-

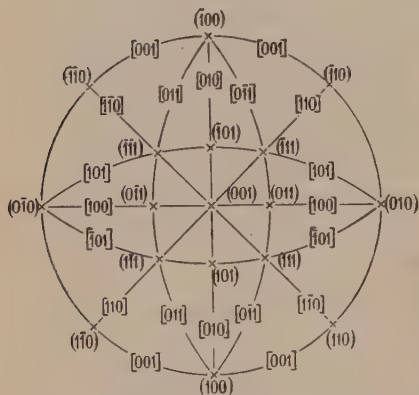


Fig. 132. Stereographische Projektion eines rhombischen Kristalls mit Flächen- und Zonenbezeichnung.



Fig. 133. Netzeinteilung auf der Kugel.

tionen der Flächen (h0 $\bar{1}$) und $(\bar{h}0\bar{1})$. Dieser Durchmesser entspricht also der Zone der b-Achse, d. h. der Zone [010]. Der Durchmesser (010)—(001)—(0 $\bar{1}$ 0) umfaßt alle Flächen der Zone der a-Achse, d. h. der Zone [100]. Die Flächen (0kl) und (0 \bar{k} l) projizieren sich mit Kreuzen, die Flächen (0k \bar{l}) und (0 \bar{k} l) mit Kreischen.

Ziehen wir einen durch (010), (0 $\bar{1}$ 0) und (111) gehenden Kreisbogen, so muß dieser der Kante (111)/(010), d. h. der Zone $[\bar{1}01]$ entsprechen. Darauf muß auch (101) im Schnitt mit der Zone [010] liegen. Konstruieren wir durch (100), (111) und $(\bar{1}00)$ einen Kreisbogen, so entspricht dieser der Zone (100)/(111), d. h. der Zone $[0\bar{1}1]$. Auf dieser Zone liegt im Schnitt mit der Zone [100] die Fläche (011). Der Durchmesser (001)—(111) ist geometrischer Ort aller Projektionspunkte von Flächen, die der Zone $[\bar{1}10]$ angehören. Wo dieser Durchmesser den Grundkreis schneidet, muß die Fläche liegen, die sowohl der Zone $[\bar{1}10]$ als der Zone [001] angehört. Das ist (110). Man sieht, wie durch die Zonenverbände die Lage der Projektionspunkte bestimmt ist und wie eine in doppeltem, bekanntem Zonenverband stehende Fläche in der Projektion aufgefunden werden kann.

¹⁾ In Fig. 132 sind die Kreise nicht eingezeichnet.

Auf Grund von Winkelmessungen können wir Flächenpole in der Projektion besonders leicht eintragen, wenn wir ein auf der Kugel konstruiertes Gradnetz mitprojizieren. Mit Hilfe dieses Netzes lassen sich auch aus der stereographischen Projektion sofort Winkel zwischen Flächen oder Kanten bestimmen.

Wir denken uns zunächst auf der Kugel, um vorderste und hinterste Stelle des Äquators als Pole, ein Netz von Meridianen und Breitenkreisen im Abstände von 1° zu 1° oder 2° zu 2° konstruiert. Alle auf einem Breitenkreis liegenden Punkte haben dann von den Netzpolen gleichen Abstand. Der Winkel zweier Flächenpole, die auf einem

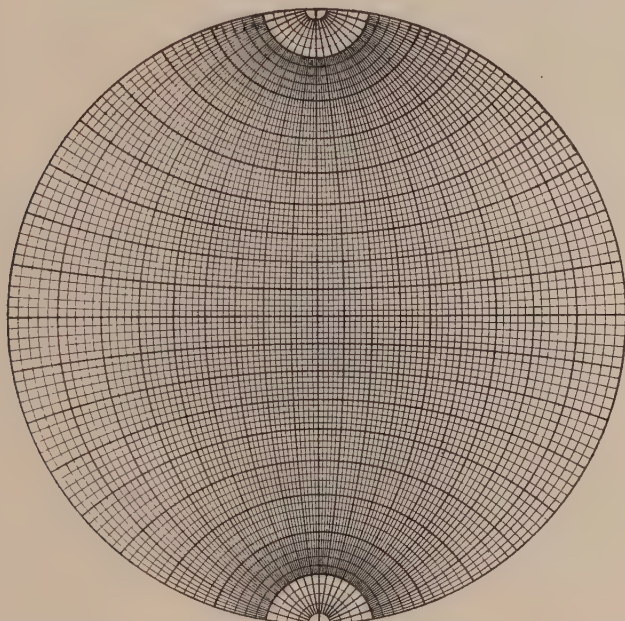


Fig. 134. Stereographische Projektion von Fig. 133. (*Wulff'sches Netz*.)

Meridian liegen, ergibt sich offenbar ohne weiteres durch Abzählen der zwischen den Flächenpolen liegenden Breitenkreise. Der Winkel, den zwei Meridiane miteinander bilden, wird durch die Zahl der dazwischenliegenden Meridiane bestimmt (Fig. 133).

Projizieren wir das Gradnetz stereographisch in den Grundkreis, so resultiert eine Fig. 134, das sogenannte *Wulff'sche Netz*. Die Messung von Winkeln zwischen Meridianen und Winkeln von Flächen, deren Projektionspunkte auf einer Meridianprojektion liegen, bleibt sich natürlich gleich.

Das Gradnetz sei jetzt auf der Kugel beweglich gedacht. Wollen wir nun den Winkel zwischen irgend zwei Flächenpolen messen, so müssen wir das Gradnetz (die Kugel stets eng umhüllend) so lange verschieben, bis die Flächenpole auf einen Großkreis, also Meridian, fallen. Dann verfahren wir gleich wie vorher. Ebenso werden wir den Winkel zweier Großkreise sofort messen können, wenn wir das Gradnetz derart verschieben, daß der Schnittpunkt zum Netzpol wird.

Die Beweglichkeit des Gradnetzes können wir wenigstens teilweise in das stereographische Projektionsverfahren übertragen, indem wir auf Pauspapier zeichnen, das um

den Grundkreismittelpunkt drehbar auf das *Wulffsche* Netz gelegt wird. Durch Drehung wird es uns immer gelingen, zwei Flächenpole auf die Projektion eines Großkreises zu bringen, also den Flächenwinkel graphisch zu ermitteln. Direkt ablesbar sind aber von den Zonenwinkeln nur die, deren Zonenkreise sich auf dem Grundkreis schneiden oder deren Zonenkreise Durchmesser darstellen. Winkel zwischen im Inneren der Projektion sich schneidenden Zonen mißt man, indem zu den Zonenkreisen die um 90° abstehenden Zonenpole (Ausstichpunkte der Zonenachsen) gesucht werden. Deren Winkelabstand ergibt den Zonenwinkel.

Die Eintragung von Flächenpolen in die stereographische Projektion auf Grund von Winkelmessungen ist einfach, sobald von Flächen der Zone $[001]$ (deren Pole also auf dem Grundkreis liegen) ausgegangen werden kann. Weiß man, daß eine Fläche (hkl) von einer Fläche (h_1k_10) einen Winkelabstand von n° besitzt, so braucht man

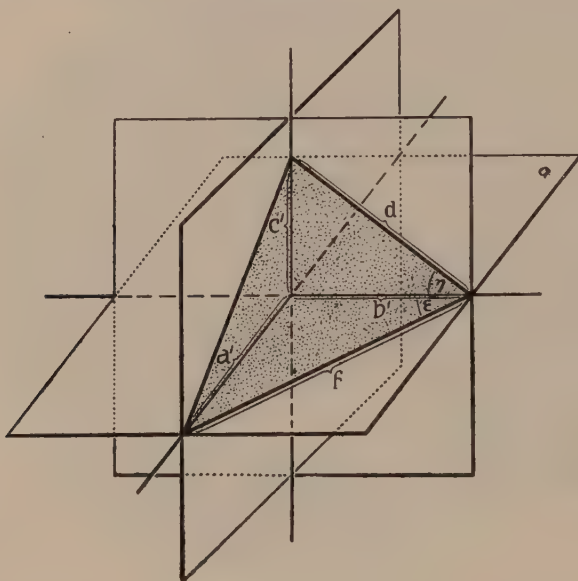


Fig. 185. Die zur Berechnung des Achsenverhältnisses wichtigen Winkel.

nur (h_1k_10) durch Drehung in den unteren Netzpol zu bringen und den im gesuchten Abstand liegenden Breitenkreis nachzuzeichnen. Auf diesem Breitenkreis muß irgendwo der gesuchte Flächenpol liegen; man erhält ihn als Schnittpunkt mit einem weiteren Breitenkreis von einer Fläche (h_2k_20) aus, oder mit einem bekannten Großkreis, der einem gegebenen Zonenverband entspricht.

Der geometrische Ort eines Winkelabstandes um einen im Innern des Grundkreises liegenden Pol ist ein Kreis, dessen Radius und Mittelpunkt wie folgt gefunden wird. Man bringt durch Drehung den Pol auf den links-rechts verlaufenden Durchmesser, trägt durch Abzählen der Meridiane nach beiden Seiten den gegebenen Winkelabstand ab und erhält so den gesuchten Kreisdurchmesser und durch Halbierung den Kreismittelpunkt, der somit mit dem Projektionspunkt nicht zusammenfällt.

Zur Bestimmung der Achsenabschnitte einer Fläche, also des Achsenverhältnisses bei gegebenen Indizes oder der Indizes bei gegebenem Achsenverhältnis, müssen wir vor allem die Winkel ε und η der Fig. 185 kennen.

Ist das Achsenkreuz rechtwinklig, so ist

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varepsilon &= \frac{a'}{b'} \\ \operatorname{tg} \eta &= \frac{c'}{b'}. \end{aligned}$$

Ist das Achsenkreuz nicht rechtwinklig, so berechnen sich die beiden Verhältnisse mit Hilfe der Winkel α und γ des Achsenkreuzes aus schiefwinkligen Dreiecken nach den Sätzen der gewöhnlichen Trigonometrie zu:

$$\begin{aligned} \frac{a'}{b'} &= \frac{\sin \varepsilon}{\sin (\varepsilon + \gamma)} \\ \frac{c'}{b'} &= \frac{\sin \eta}{\sin (\eta + \alpha)}. \end{aligned}$$

Es ist nämlich (vergl. Seite 94) die Kante b' Schnittlinie (Zonenachse) der Flächen $(001)/(100)$, die Kante d Schnittlinie (Zonenachse) der Flächen $(hkl)/(100)$, die Kante f Schnittlinie (Zonenachse) von $(hkl)/(001)$. Den Winkel η finden wir somit allgemein als Winkel zwischen den Zonenkreisen $(001)/(100)$ und $(hkl)/(100)$, den Winkel ε als Winkel zwischen den Zonenkreisen $(001)/(100)$ und $(hkl)/(001)$ (siehe Fig. 136 für einen Kristall mit rechtwinkligem Achsenkreuz). α , β , γ , die Winkel zwischen den kristallographischen Achsen, sind die Außenwinkel des sphärischen Dreiecks (100) , (010) , (001) . α liegt bei (100) , β bei (010) und γ bei (001) .

Die stereographische Projektion zeigt uns auch recht deutlich, wie mit Hilfe der sphärischen Trigonometrie Berechnungen durchzuführen sind. Auf die Berechnungen selbst braucht hier nicht eingegangen zu werden, man wird sie in besonderen

Hilfsbüchern (beispielsweise *B. Gößner: Kristallberechnung und Kristallzeichnung*, Leipzig 1914) erläutert finden. Durch drei Flächenpole und die polverbindenden Großkreise wird auf der Kugel ein sphärisches Dreieck bestimmt, das als Dreieck auch wieder in der Projektion auftritt.

Die Seiten dieses sphärischen Dreiecks sind den Flächenwinkeln (Normalenwinkeln) gleich. So ist in Fig. 137

$$a = \angle (h_1 k_1 l_1) / (h_2 k_2 l_2); \quad b = \angle (hkl) / (h_2 k_2 l_2); \quad c = \angle (hkl) / (h_1 k_1 l_1).$$

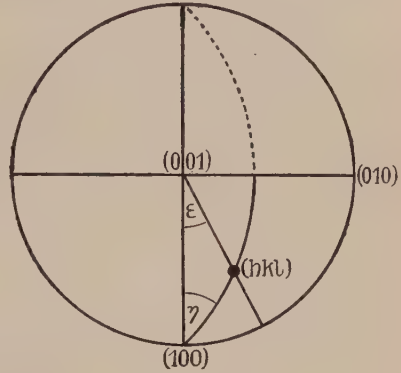


Fig. 136. Die Winkel von Fig. 135 in der stereographischen Projektion bei Kristallen mit rechtwinkligem Achsenkreuz.

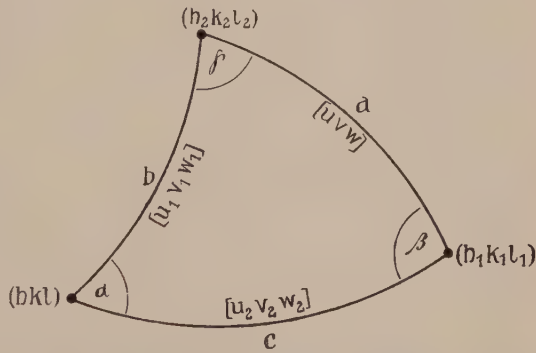


Fig. 137. Sphärisches Dreieck. Beziehung zwischen Kanten- und Flächenwinkeln.

Die Winkel α, β, γ — die Winkel zwischen den Großkreisen — stellen Zonenachsen-, d. h. Kantenwinkel dar¹⁾.

Nennt man die Zone $(h\ k\ l)/(h_2\ k_2\ l_2)$ Zone $[u_1\ v_1\ w_1]$, die Zone $(h\ k\ l)/(h_1\ k_1\ l_1)$ Zone $[u_2\ v_2\ w_2]$, die Zone $(h_2\ k_2\ l_2)/(h_1\ k_1\ l_1)$ Zone $[u\ v\ w]$, so ist

$$\alpha = \angle [u_1\ v_1\ w_1] / [u_2\ v_2\ w_2]; \quad \beta = \angle [u_2\ v_2\ w_2] / [u\ v\ w];$$

$$\gamma = \angle [u\ v\ w] / [u_1\ v_1\ w_1].$$

Die Grundformeln der sphärischen Trigonometrie lauten nun:

$$1. \text{ Sinussatz: } \frac{\sin a}{\sin \alpha} = \frac{\sin b}{\sin \beta} = \frac{\sin c}{\sin \gamma}.$$

$$2. \text{ Cosinussatz: } \begin{aligned} \cos a &= \cos b \cdot \cos c + \sin b \cdot \sin c \cdot \cos \alpha \\ \cos b &= \cos c \cdot \cos a + \sin c \cdot \sin a \cdot \cos \beta \\ \cos c &= \cos a \cdot \cos b + \sin a \cdot \sin b \cdot \cos \gamma \\ \cos \alpha &= -\cos \beta \cdot \cos \gamma + \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \cos a \\ \cos \beta &= -\cos \gamma \cdot \cos \alpha + \sin \gamma \cdot \sin \alpha \cdot \cos b \\ \cos \gamma &= -\cos \alpha \cdot \cos \beta + \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos c. \end{aligned}$$

Ist das Dreieck rechtwinklig ($\alpha = 90^\circ$), so resultiert

$$\begin{aligned} \sin b &= \sin a \cdot \sin \beta \\ \sin c &= \sin a \cdot \sin \gamma \\ \cos a &= \cos b \cdot \cos c \\ \cos \beta &= \sin \gamma \cdot \cos b \\ \cos \gamma &= \sin \beta \cdot \cos c \text{ usw.} \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen ist zu ersehen, wie aus bekannten Elementen unbekannte berechnet und so die zur Bestimmung des Achsenverhältnisses oder der Indizes notwendigen Größen erhalten werden können.

Leicht verständlich ist nach Kenntnis der Kugelprojektion und der stereographischen Projektion eine einfache Darstellung grundlegender Winkelwerte für die beobachteten Wachstumsflächen einer Kristallart. Man denkt sich zu diesem Zwecke den Kristall wieder so in die Kugel gestellt, daß die c -Achse senkrecht steht. Um den Ausstichpunkt der c -Achse als Pol denkt man sich wie auf der Erde ein System von Breitenkreisen gelegt, während durch die c -Achse selbst Meridianebenen laufen. Als Nullmeridian nimmt man denjenigen, der durch den Ausstichpunkt der Normalen zu (010) geht. Dann läßt sich jeder Flächenpol in seiner Lage eindeutig durch den Polabstand (gemessen am Breitenkreis) = ϱ -Breite und den Winkel des zugehörigen Meridians mit dem Nullmeridian = φ -Länge charakterisieren. Man kann so für alle beobachteten Flächen am Kristall eine Winkeltabelle mit ϱ und φ konstruieren, und hat dann das vollständige Material, aus dem sich beliebige Flächenwinkel oder Kantenwinkel sphärisch-trigonometrisch berechnen lassen. Statt des Achsenverhältnisses kann man auch ϱ und φ der Einheitsfläche als grundlegende Größen ansehen, aus denen sich bei Kenntnis der Indizes die anderen ϱ - und φ -Werte ableiten lassen. Wir wollen diese Größen ϱ_0 und φ_0 nennen.

¹⁾ $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ stehen hier natürlich in keinerlei Beziehung zum Achsenverhältnis und den Achsenwinkeln, sie sind nur Symbole für die betreffenden Winkelwerte.

Die auf derartige Weise für eine Kristallart konstruierten Winkeltabellen geben das übersichtlichste Bild über die Normalen zu den Wachstumsflächen. Außerdem kann man, sofern die Einheitsfläche auch Einheitsfläche der Struktur eines einfachen Gitters ist, leicht aus ϱ und φ , sowie den Indizes einer Fläche, die Verhältnisse der Netzdichten berechnen.

b) Vektoranalytische Behandlung kristallographischer Aufgaben und Dreiecksprojektion (gnomonische Projektion)

Der vorangehende Abschnitt hat gezeigt, wie die Aufgaben der Kristallberechnung sphärisch-trigonometrisch und graphisch gelöst werden können. Der große Vorteil der stereographischen Projektion liegt ja gerade darin, daß die sphärischen Dreiecke der Kugelprojektion winkeltreu in der ebenen Darstellung erscheinen.

Dem Kristallographen drängt sich jedoch eine zweite Methode der Behandlung dieser Fragen auf, die vektoranalytische. Er hat es, worauf schon mehrfach aufmerksam gemacht wurde, mit gerichteten Größen (Vektoren) zu tun. Denken wir uns alle möglichen Kantenrichtungen einer Kristallart von einem Punkt (dem Nullpunkt) ausstrahlen und als Länge in jeder Richtung die Größe des Identitätsabstandes in dieser Richtung abgetragen, so erhalten wir eine Vektorenfigur mit den Vektoren $\mathfrak{z}_1, \mathfrak{z}_2, \mathfrak{z}_3 \dots \mathfrak{z}_n$, unter denen a, b, c , die kristallographischen Achsen, mit ihren Identitätsabständen enthalten sind. Diese Vektorenfigur wollen wir das Zonenbündel nennen. Aber auch die Flächen können wir durch gerichtete eindimensionale Größen, die Flächennormalen $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2 \dots \mathfrak{F}_n$, ersetzen, wobei als Längen der Flächennormalen zweckmäßig die reziproken Werte der Abstände identischer Gitterebenen gewählt werden. Wir erhalten so für jede Kristallart oder jedes Individuum eine zweite charakteristische Vektorenfigur, das Flächennormalenbündel.

Um diese beiden Vektorenfiguren vollständig zu konstruieren, müßte die Struktur bekannt sein. Wir können jedoch die Längen der Vektoren auch so wählen, daß nur die Daten der phaenomenologischen Kristallographie nötig sind. Zur Konstruktion des Zonenbündels bezeichnen wir beispielsweise mit a, b, c drei Vektoren, die in Länge, Richtung und Sinn mit den positiv gerechneten kristallographischen Achsen zusammenfallen. Ihre absoluten Werte (siehe Seite 7) sind daher a, b, c ($b = 1$ gesetzt, also die Größen des Achsenverhältnisses) und die wechselseitig eingeschlossenen Winkel α, β, γ (Fig. 85). Nach dem Rationalitätsgesetz (siehe Seite 94) und den auf Seite 19 gegebenen Erläuterungen erhalten wir der Richtung nach alle möglichen Vektoren des Zonenbündels durch die vektorielle Addition

$$\mathfrak{z} = \pm ua \pm vb \pm wc, \quad 1)$$

wobei das Verhältnis $u:v:w$ ein rationales ist. Sind uvw durch Abkürzen oder Erweitern (was nur die Länge des Vektors \mathfrak{z} , nicht seine Richtung, ändert) auf die Form teilerfremder ganzer Zahlen gebracht, so stellen sie die Indizes der betreffenden Zonenrichtung dar. Es ergibt sich dann für jeden dieser abgeleiteten Vektoren eine bestimmte Länge $|\mathfrak{z}| = z$.

Die Rechnung mit Vektoren ist nun durch die Einführung einer „Vektorenalgebra“ so vereinfacht, daß sich symbolisch die kompliziertesten Formeln der Kristallauswertung kurz und elegant ausdrücken lassen. Es seien einige dieser Rechenoperationen und symbolischen Darstellungen, mit ihren direkten Anwendungen, an die Spitze der nachfolgenden Erörterungen gestellt.

Den absoluten Wert eines abgeleiteten Vektors finden wir mit Hilfe der sogenannten skalaren Multiplikation. Wir definieren als skalares Produkt zweier Vektoren \mathfrak{z}_1 und \mathfrak{z}_2 das Produkt ihrer absoluten Werte in den \cos des eingeschlossenen Winkels und schreiben symbolisch

$$\mathfrak{z}_1 \mathfrak{z}_2 \equiv |\mathfrak{z}_1| \cdot |\mathfrak{z}_2| \cdot \cos(\mathfrak{z}_1, \mathfrak{z}_2). \quad 2)$$

Die Vertauschbarkeit der beiden Faktoren im skalaren Produkt ist eine selbstverständliche Folge dieser Definition. Indem wir Gl. 2) auf a, b, c anwenden, ergibt sich (Fig. 85)

$$\begin{aligned} aa &= a^2 & bb &= b^2 & cc &= c^2 \text{ (eingeschlossener Winkel} = 0^\circ) \\ bc &= bc \cos \alpha & ca &= ca \cos \beta & ab &= ab \cos \gamma. \end{aligned} \quad 3)$$

Um nun $|\mathfrak{z}|$ zu erhalten, bilden wir den Ausdruck:

$$\mathfrak{z}\mathfrak{z} \equiv |\mathfrak{z}|^2 = (ua + vb + wc)(ua + vb + wc).$$

Die rechte Seite berechnen wir nach den gewöhnlichen Regeln der Algebra. Die entstehenden Produkte zweier Vektoren sind sinngemäß als skalare aufzufassen. Es wird so allgemein (triklines System)

$$|\mathfrak{z}|^2 = u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2uvab \cos \gamma + 2vwbc \cos \alpha + 2wuca \cos \beta. \quad 4)$$

Sind a, b, c die wirklichen Identitätsabstände des primitiven Tripels eines einfachen Raunggitters und uvw die Indizes der Geraden, so ist $|\mathfrak{z}|$ der Identitätsabstand auf dieser Geraden. Es ist ja dann $[[uvw]]$ der nächste zum Nullpunkt identische Punkt auf der Geraden $[uvw]$. Somit ergibt die Vektorlänge mit dem Nullpunkt als dem einen und $[[uvw]]$ als dem anderen Endpunkt die Größe der Periode oder des Identitätsabstandes in dieser Richtung. Man nennt diese absolute Größe den Parameter der Geraden.

Wir können jetzt auch den Winkel zweier Kanten \mathfrak{z}_1 und \mathfrak{z}_2 bestimmen. Gl. 2 liefert nämlich

$$\cos(\mathfrak{z}_1, \mathfrak{z}_2) \equiv \frac{\mathfrak{z}_1 \mathfrak{z}_2}{|\mathfrak{z}_1| \cdot |\mathfrak{z}_2|}. \quad 2a)$$

Das skalare Produkt im Zähler ergibt nach dem soeben Gesagten

$$\begin{aligned} \mathfrak{z}_1 \mathfrak{z}_2 &= u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2 + (u_1 v_2 + u_2 v_1) ab \cos \gamma \\ &\quad + (v_1 w_2 + v_2 w_1) bc \cos \alpha + (w_1 u_2 + w_2 u_1) ca \cos \beta. \end{aligned} \quad 5)$$

Der Nenner ist nach Gl. 4 zu bilden. Im kubischen System z. B. vereinfachen sich Gl. 4 und 5 wesentlich, und für den gesuchten Winkel erhält man die einfache Formel:

$$\cos(\mathfrak{z}_1, \mathfrak{z}_2) = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}}.$$

Ganz analog hätten wir auch die Vektoren \mathfrak{F} behandeln können. Die entsprechende Symbolik ist indessen in der Kristallographie nicht gebräuchlich. Wir gehen darum von dem Umstand aus, daß nach Definition jeder Vektor \mathfrak{F} auf zwei Vektoren \mathfrak{z}_1 und \mathfrak{z}_2 senkrecht steht. Jede Fläche ist ja durch zwei Zonen bestimmt, und die Flächennormale steht auf allen Geraden der Ebene senkrecht.

Man nennt nun in der Vektoranalysis einen auf zwei Vektoren \mathfrak{z}_1 und \mathfrak{z}_2 senkrecht stehenden dritten Vektor das vektorielle Produkt jener, wenn seine Länge gleich ist dem Produkt der absoluten Werte von \mathfrak{z}_1 und \mathfrak{z}_2 in den Sinus des von ihnen eingeschlossenen Winkels. Dabei wird zur Präzisierung des Richtungssinnes angenommen, daß $\mathfrak{z}_1, \mathfrak{z}_2, \mathfrak{F}$ in dieser Reihenfolge ein sogenanntes Rechtssystem bilden (wie Daumen, Zeige- und Mittelfinger der rechten Hand) (Fig. 138).

In dieser Weise definieren wir unsere \mathfrak{F} und bringen damit zugleich die Vektorenfigur des Flächennormalenbündels in Beziehung zu der des Zonenbündels.

Da die \mathfrak{z} in der Beziehung zueinander stehen wie die Identitätsabstände in einem einfachen Raumgitter, ist die Länge von \mathfrak{F}

$$|\mathfrak{F}| = |\mathfrak{z}_1| \cdot |\mathfrak{z}_2| \cdot \sin(\mathfrak{z}_1, \mathfrak{z}_2) \quad (6)$$

dem Inhalte des von \mathfrak{z}_1 und \mathfrak{z}_2 gebildeten Parallelogrammes gleich. Wählen wir die $|\mathfrak{F}|$ bestimmenden \mathfrak{z}_1 und \mathfrak{z}_2 so, daß das Parallelogramm primitiv ist (das heißt, in seinem Innern keinen Endpunkt der Vektoren \mathfrak{z} mehr enthält), so haben die \mathfrak{F} eine ganz bestimmte Länge.

Zum Unterschied vom skalaren Produkt symbolisiert man das vektorielle Produkt so, daß man die beiden Faktoren in eckige Klammern setzt

$$\mathfrak{F} = [\mathfrak{z}_1 \mathfrak{z}_2] \quad (6a)$$

Bilden $\mathfrak{z}_1, \mathfrak{z}_2, \mathfrak{F}$ ein Rechtssystem, so ergibt die Reihenfolge $\mathfrak{z}_2, \mathfrak{z}_1, \mathfrak{F}$ ein Linkssystem, das aber sofort in ein Rechtssystem übergeht, wenn der Sinn von \mathfrak{F} umgekehrt wird. Es ist daher

$$\mathfrak{F} = [\mathfrak{z}_1 \mathfrak{z}_2] = -[\mathfrak{z}_2 \mathfrak{z}_1], \quad (7)$$

d. h. die Vertauschung der beiden Faktoren im vektoriellen Produkt ist mit Zeichenwechsel verbunden.

Die Anwendung der Formel 6 auf die Vektoren a, b, c gibt zunächst

$$[aa] = 0 \quad [bb] = 0 \quad [cc] = 0 \quad (\text{weil eingeschlossener Winkel} = 0^\circ) \quad (8a)$$

Weiter setzen wir definitionsweise

$$[bc] = -[cb] = \mathfrak{A}; \quad [ca] = -[ac] = \mathfrak{B}; \quad [ab] = -[ba] = \mathfrak{C}. \quad (8b)$$

$\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$ stehen auf (100), (010), (001) senkrecht. Ihre Absolutwerte bezeichnen wir mit A, B, C . Es ist dann

$$A = bc \sin \alpha \quad B = ca \sin \beta \quad C = ab \sin \gamma. \quad (8c)$$

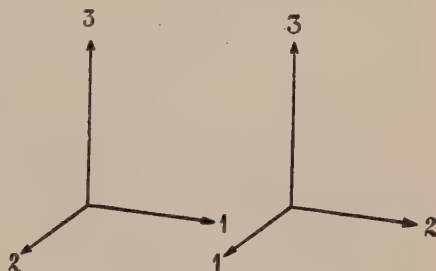


Fig. 138. Die Vektoren 1, 2, 3 bilden in dieser Reihenfolge ein Linkssystem. Rechtssystem.

Nun wollen wir die Gl. 7 auswerten, indem wir zunächst β_1 und β_2 nach Gl. 1 als Summe ausdrücken und dann die Multiplikation nach den gewöhnlichen Regeln der Algebra ausführen. Die Produkte je zweier Vektoren sind naturgemäß vektoriell zu deuten. Mit Berücksichtigung von 8a und 8b erhält man:

$$\mathfrak{F} = (v_1 w_2 - v_2 w_1) \mathfrak{A} + (w_1 u_2 - w_2 u_1) \mathfrak{B} + (u_1 v_2 - u_2 v_1) \mathfrak{C}. \quad 9)$$

Ersetzen wir in Übereinstimmung mit der kristallographischen Schreibweise¹⁾ die Koeffizienten durch h, k, l , so wird analog zu Gl. 1

$$\mathfrak{F} = h\mathfrak{A} + k\mathfrak{B} + l\mathfrak{C}. \quad 1')$$

Die Winkel zwischen (100), (010), (001) pflegt man mit A, B, C zu bezeichnen. Ähnlich wie in Gl. 4 wird daher

$$|\mathfrak{F}|^2 = A^2 h^2 + B^2 k^2 + C^2 l^2 + 2 B C k l \cos A + 2 C A l h \cos B + 2 A B h k \cos C. \quad 4')$$

Nach Gl. 8c) kann man A, B, C durch $\alpha, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ausdrücken. Außerdem ergeben die Seite 106 mitgeteilten Formeln (Buchstabenbedeutung verändert)

$$\cos A = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} \quad \cos B = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha} \quad \cos C = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

An Stelle von 4') ergibt sich dann

$$\begin{aligned} |\mathfrak{F}|^2 &= b^2 c^2 \sin^2 \alpha \cdot h^2 + c^2 a^2 \sin^2 \beta \cdot k^2 + a^2 b^2 \sin^2 \gamma \cdot l^2 \\ &+ 2 a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \cdot k l + 2 b^2 c a (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \cdot l h \\ &+ 2 c^2 a b (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \cdot h k. \end{aligned} \quad 4a')$$

Daß diese unschöne Formel an Stelle von Gl. 4' in Gebrauch gekommen ist und Gl. 4' geradezu verdrängt hat, rührt davon her, daß seit *Chr. S. Weiß* den kristallographischen Achsen eine fast übergroße Bedeutung zuerkannt wurde, so daß die Konstanten A, B, C, A, B, C , welche mit $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ völlig gleichberechtigt sind, heute fast ausnahmslos vernachlässigt werden.

Die Gleichung 4a') ist identisch mit der Gleichung für $J^2_{(hkl)}$ auf Seite 89. Es ist also, wenn $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ die Konstanten eines Raumgitters darstellen $|\mathfrak{F}|^2_{(hkl)} = J^2_{(hkl)}$. Das ist selbstverständlich, da ja der Inhalt eines Parallelogrammes bestimmt wird durch das Produkt aus den zwei Seiten, multipliziert mit dem Sinus des eingeschlossenen Winkels. Somit ist hier einfach vektoriell jene Gleichung bewiesen worden. Dadurch, daß h, k, l teilerfremd in Rechnung gestellt werden, erhielten wir den Inhalt eines primitiven Parallelogrammes hinsichtlich der β , oder eines elementaren Parallelogrammes, wenn a, b, c die Kanten des Elementarparallelepipeds sind. Nach Seite 89 ist $\frac{1}{J_{(hkl)}}$ proportional dem Abstände identischer Gitterebenen, sofern ein einfaches Gitter vorliegt und a, b, c ein primitives Parallelepiped bilden. Ist daher das Achsenverhältnis $a : b : c$ so gewählt worden, daß es dem Verhältnis der Identitätsabstände dreier ein primitives Parallelepiped bildender Strukturrichtungen gleichkommt, so stimmt die phaenomenologische Darstellung von Zonenbündel und Flächennormalenbündel bis auf einen Proportionalitätsfaktor mit der vom strukturellen Standpunkte aus erwünschten überein. Ist das Verhältnis $a : b : c$ gleich dem der Kanten des Elementarparallelepipeds, ist dieses aber irgendwie zentriert, so ergeben sich für alle Kanten- und Flächenrichtungen, auf die sowohl Eckpunkte wie Punkte der Zentrierungen fallen, Unstimmigkeiten hinsichtlich der Vektorlänge. Die Längen bleiben aber den Elementarabständen und den Inhalten der Elementarparallelogramme proportional.

Seite 19 wurde gezeigt, daß

$$\beta = u\mathfrak{a} + v\mathfrak{b} + w\mathfrak{c}$$

¹⁾ Siehe die Determinantenformeln auf S. 94.

ein Raumgitter definiert, wenn u, v, w alle positiven und negativen ganzen Zahlen durchlaufen und a, b, c ein primitives Tripel von Identitätsabständen ist. Ebenso stellt auch

$$\mathfrak{F} = h\mathfrak{A} + k\mathfrak{B} + l\mathfrak{C}$$

ein Raumgitter dar. Dasselbe wird reziprok zum ersten genannt. Der Grund ist leicht einzusehen, wenn wir das skalare Produkt von c mit \mathfrak{C} bilden

$$c\mathfrak{C} = c[\mathfrak{a}\mathfrak{b}].$$

Seine geometrische Bedeutung ist nach Fig. 139 nichts anderes als das Volumen V des Parallelepipedes, das über a, b, c errichtet ist. Der absolute Wert von $[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]$ gibt die Grundfläche, und durch die skalare Multiplikation von c mit $[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]$ (= Projektion von c auf $[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]$) wird die Höhe eingeführt. Ebenso sind $a\mathfrak{A}$ und $b\mathfrak{B}$ zu deuten. Es ist also

$$\mathfrak{A} = \frac{V}{a} \quad \mathfrak{B} = \frac{V}{b} \quad \mathfrak{C} = \frac{V}{c},$$

d. h. die Grundvektoren des zweiten Gitters sind den reziproken Vektoren des ersten Gitters proportional.

Formel 4a') läßt sich auch direkt aus 1') herleiten. Es ist nämlich

$$\begin{aligned} |\mathfrak{F}|^2 &= |h\mathfrak{A} + k\mathfrak{B} + l\mathfrak{C}|^2 = |h[\mathfrak{b}\mathfrak{c}] + k[\mathfrak{c}\mathfrak{a}] + l[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]|^2 \\ &= h^2[\mathfrak{b}\mathfrak{c}] \cdot [\mathfrak{b}\mathfrak{c}] + k^2[\mathfrak{c}\mathfrak{a}] \cdot [\mathfrak{c}\mathfrak{a}] + l^2[\mathfrak{a}\mathfrak{b}] \cdot [\mathfrak{a}\mathfrak{b}] + 2hk[\mathfrak{b}\mathfrak{c}] \cdot [\mathfrak{c}\mathfrak{a}] \\ &\quad + 2kl[\mathfrak{c}\mathfrak{a}] \cdot [\mathfrak{a}\mathfrak{b}] + 2lh[\mathfrak{a}\mathfrak{b}] \cdot [\mathfrak{b}\mathfrak{c}]. \end{aligned}$$

Die auftretenden skalaren Produkte zweier Vektorprodukte erledigen sich nach der allgemeinen, hier nicht näher zu begründenden Formel

$$[\mathfrak{B}\mathfrak{C}] \cdot [\mathfrak{A}\mathfrak{C}] = \mathfrak{B}\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{C}\mathfrak{C} - \mathfrak{B}\mathfrak{C} \cdot \mathfrak{A}\mathfrak{A}.$$

Der Winkel zweier Flächen \mathfrak{F}_1 und \mathfrak{F}_2 ergibt sich analog zu 2a) aus

$$\cos(\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2) = \frac{\mathfrak{F}_1 \mathfrak{F}_2}{|\mathfrak{F}_1| \cdot |\mathfrak{F}_2|}, \quad 2a')$$

worin statt des eleganten Ausdrucks

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_1 \mathfrak{F}_2 &= A^2 h_1 h_2 + B^2 k_1 k_2 + C^2 l_1 l_2 + AB(h_1 k_2 + h_2 k_1) \cos C \\ &\quad + BC(k_1 l_2 + k_2 l_1) \cos A + CA(l_1 h_2 + h_1 l_2) \cos B \end{aligned} \quad 5')$$

gewöhnlich der entsprechende Ausdruck in $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ gesetzt wird, nämlich

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_1 \mathfrak{F}_2 &= (h_1[\mathfrak{b}\mathfrak{c}] + k_1[\mathfrak{c}\mathfrak{a}] + l_1[\mathfrak{a}\mathfrak{b}])(h_2[\mathfrak{b}\mathfrak{c}] + k_2[\mathfrak{c}\mathfrak{a}] + l_2[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]) = b^2 c^2 \sin^2 \alpha \cdot h_1 h_2 \\ &\quad + c^2 a^2 \sin^2 \beta \cdot k_1 k_2 + a^2 b^2 \sin^2 \gamma \cdot l_1 l_2 + a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) (k_1 l_2 + k_2 l_1) \\ &\quad + b^2 c a (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) (l_1 h_2 + l_2 h_1) + c^2 a b (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) (h_1 k_2 + h_2 k_1). \end{aligned} \quad 5a')$$

Für das kubische System vereinfachen sich diese Formeln, so daß gilt

$$\cos(\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2) = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}.$$

Senkrecht zu je zwei Vektoren \mathfrak{F}_1 und \mathfrak{F}_2 des Flächennormalenbündels steht ein Vektor \mathfrak{z} des Zonenbündels. Analog zu Gl. 7 ist

$$\begin{aligned} \mathfrak{z} &= [\mathfrak{F}_1 \mathfrak{F}_2] = [(h_1 \mathfrak{A} + k_1 \mathfrak{B} + l_1 \mathfrak{C})(h_2 \mathfrak{A} + k_2 \mathfrak{B} + l_2 \mathfrak{C})] \\ &= (k_1 l_2 - k_2 l_1) [\mathfrak{B}\mathfrak{C}] + (l_1 h_2 - l_2 h_1) [\mathfrak{C}\mathfrak{A}] + (h_1 k_2 - h_2 k_1) [\mathfrak{A}\mathfrak{B}]. \end{aligned}$$

Der Bau dieser Formel entspricht demjenigen der Gl. 9, zumal wenn die Vektorprodukte in a, b und c ausgedrückt werden. Geschieht dies nach Gl. 8b, so ist das

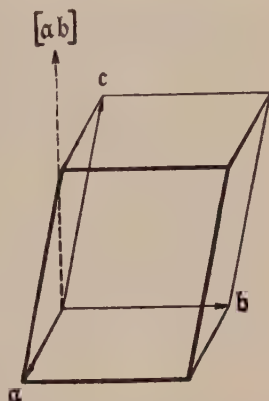


Fig. 139. $c[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]$ als Volumen des Parallelepipedes über a, b, c .

vекториelle Produkt zweier Vektorprodukte auszuwerten. Dafür besteht die allgemeine Beziehung

$$[\mathfrak{P}\mathfrak{Q}] \cdot [\mathfrak{R}\mathfrak{C}] = \mathfrak{C}[\mathfrak{P}\mathfrak{Q}] \cdot \mathfrak{R} - \mathfrak{R}[\mathfrak{P}\mathfrak{Q}] \cdot \mathfrak{C}.$$

$\mathfrak{C}[\mathfrak{P}\mathfrak{Q}]$ und $\mathfrak{R}[\mathfrak{P}\mathfrak{Q}]$ sind als skalare Produkte zweier Vektoren — der eine hat die Gestalt eines Vektorproduktes — skalare Größen. In unserem Falle wird

$$[\mathfrak{B}\mathfrak{C}] = [\mathfrak{c}\mathfrak{a}] \cdot [\mathfrak{a}\mathfrak{b}] = \mathfrak{b}[\mathfrak{c}\mathfrak{a}] \cdot \mathfrak{a} - \mathfrak{a}[\mathfrak{c}\mathfrak{a}] \cdot \mathfrak{b}.$$

Da $[\mathfrak{c}\mathfrak{a}]$ auf \mathfrak{a} senkrecht steht, wird der \cos des eingeschlossenen Winkels null, d. h. $\mathfrak{a}[\mathfrak{c}\mathfrak{a}]$ verschwindet. $\mathfrak{b}[\mathfrak{c}\mathfrak{a}]$ ist nach dem Früheren das Volumen V des von \mathfrak{a} , \mathfrak{b} , \mathfrak{c} bestimmten Parallelepipeds. Es ist somit

$$[\mathfrak{B}\mathfrak{C}] = V\mathfrak{a} \quad [\mathfrak{C}\mathfrak{A}] = V\mathfrak{b} \quad [\mathfrak{A}\mathfrak{B}] = V\mathfrak{c} \quad (10)$$

und $\mathfrak{z} = [\mathfrak{F}_1\mathfrak{F}_2] = V\{(k_1l_2 - k_2l_1)\mathfrak{a} + (l_1h_2 - l_2h_1)\mathfrak{b} + (h_1k_2 - h_2k_1)\mathfrak{c}\}.$ (9')

Die Analogie zu 9) ist offensichtlich. Durch Substitution von $\mathfrak{u} = (k_1l_2 - k_2l_1)$ usw. (S. 94) erhält man:

$$\mathfrak{z} = V(\mathfrak{u}\mathfrak{a} + \mathfrak{v}\mathfrak{b} + \mathfrak{w}\mathfrak{c}),$$

ein Ausdruck, der mit Gl. 1) bis auf den Absolutwert übereinstimmt.

Wir können noch den Winkel φ zwischen \mathfrak{z} und \mathfrak{F} bestimmen. Aus

$$\mathfrak{F}\mathfrak{z} = (h\mathfrak{u} + k\mathfrak{v} + l\mathfrak{w})(\mathfrak{u}\mathfrak{a} + \mathfrak{v}\mathfrak{b} + \mathfrak{w}\mathfrak{c}) = (h\mathfrak{u} + k\mathfrak{v} + l\mathfrak{w})V = |\mathfrak{F}| \cdot |\mathfrak{z}| \cdot \cos \varphi \quad (11)$$

finden wir

$$\cos \varphi = V \frac{h\mathfrak{u} + k\mathfrak{v} + l\mathfrak{w}}{|\mathfrak{F}| \cdot |\mathfrak{z}|}.$$

Diese Formel hat besonderes Interesse für den Fall, wo $\mathfrak{u} = h$, $\mathfrak{v} = k$, $\mathfrak{w} = l$. Sie zeigt dann, daß Zonenachsen und Flächennormalen mit gleichen Indizes im allgemeinen verschieden orientiert sind. Einzig im kubischen System fallen diese Richtungen immer zusammen, da sich obiger Ausdruck vereinfacht zu

$$\cos \varphi = \frac{h\mathfrak{u} + k\mathfrak{v} + l\mathfrak{w}}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)(u^2 + v^2 + w^2)}}.$$

Der Dualismus zwischen \mathfrak{z} und \mathfrak{F} , der aus vielen der vorstehenden Formeln deutlich hervortritt, ließe sich noch weiter verfolgen. Der Kürze halber wollen wir aber im Nachstehenden nur mehr den für \mathfrak{z} oder \mathfrak{F} geltenden Satz beweisen und den Parallelsatz für \mathfrak{F} oder \mathfrak{z} bloß erwähnen. In diesem Sinn seien vom Standpunkt der Vektoranalysis einige interessante kristallographische Aufgaben besprochen:

1. Der Satz von *Gauß* und die Bestimmung tautozonaler Flächen. ($h_ik_1l_i$) ($i = 1, 2, 3, 4$) seien vier tautozonale Flächen; φ_{ik} bedeute den Winkel zwischen zwei derselben. Es wird dann

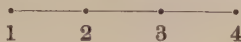
$$[\mathfrak{F}_1\mathfrak{F}_2] = |\mathfrak{F}_1| \cdot |\mathfrak{F}_2| \cdot \sin \varphi_{12} \cdot \mathfrak{z} = (k_1l_2 - k_2l_1)[\mathfrak{B}\mathfrak{C}] + (l_1h_2 - l_2h_1)[\mathfrak{C}\mathfrak{A}] + (h_1k_2 - h_2k_1)[\mathfrak{A}\mathfrak{B}].$$

\mathfrak{z} ist ein in der Zonenachse gelegener Vektor von der Länge 1. Da entsprechende Komponenten paralleler Vektoren einander proportional sind, folgt hieraus

$$\frac{|\mathfrak{F}_1| \cdot |\mathfrak{F}_2| \cdot \sin \varphi_{12}}{|\mathfrak{F}_3| \cdot |\mathfrak{F}_2| \cdot \sin \varphi_{32}} : \frac{|\mathfrak{F}_1| \cdot |\mathfrak{F}_4| \cdot \sin \varphi_{14}}{|\mathfrak{F}_4| \cdot |\mathfrak{F}_2| \cdot \sin \varphi_{42}} = \frac{\sin \varphi_{12}}{\sin \varphi_{32}} : \frac{\sin \varphi_{14}}{\sin \varphi_{42}} = \frac{\begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_3 & l_3 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}} : \frac{\begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_4 & l_4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_2 & l_2 \\ k_4 & l_4 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_3 & h_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} l_3 & h_3 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix}} : \frac{\begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_4 & h_4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} l_2 & h_2 \\ l_4 & h_4 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_3 & k_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} h_3 & k_3 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}} : \frac{\begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_4 & k_4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} h_2 & k_2 \\ h_4 & k_4 \end{vmatrix}}. \quad (12)$$

Dieser Satz stammt von *Gauß*. Die drei Doppelverhältnisse rechts können teilweise (aber nur teilweise) die Unbestimmtheitsform 0:0 annehmen. Die Reihen-

folge von $i = 1, 2, 3, 4$ ist beliebig, dafür sind die Winkel $\varphi_{13}, \varphi_{32}, \varphi_{14}, \varphi_{42}$ gerichtete Größen. Wäre etwa die Reihenfolge der Flächen durch die Punktanordnung



symbolisiert, so müßten φ_{13} und φ_{14} mit dem entgegengesetzten Vorzeichen wie φ_{32} und φ_{42} — diese Winkel absolut genommen — in Rechnung gestellt werden.

Gl. 12) kann auf eine etwas einfachere Form gebracht werden. Setzen wir

$$\frac{\sin \varphi_{13}}{\sin \varphi_{32}} : \frac{\sin \varphi_{14}}{\sin \varphi_{42}} = \lambda,$$

so kommt, da ganz allgemein (Vorzeichen!) gilt

$$\varphi_{32} = \varphi_{12} - \varphi_{13} \text{ und } \varphi_{42} = \varphi_{12} - \varphi_{14},$$

der Ausdruck

$$\sin \varphi_{13} \sin (\varphi_{14} - \varphi_{12}) = \lambda \sin (\varphi_{12} - \varphi_{13}) \sin \varphi_{14}$$

oder nach Entwicklung

$$\begin{aligned} \lambda \sin \varphi_{12} \cos \varphi_{13} \sin \varphi_{14} - \sin \varphi_{12} \sin \varphi_{13} \cos \varphi_{14} \\ = (\lambda - 1) \cos \varphi_{12} \sin \varphi_{13} \sin \varphi_{14} \end{aligned}$$

und nach Division durch $\sin \varphi_{12} \sin \varphi_{13} \sin \varphi_{14}$

$$\lambda \cotg \varphi_{13} - \cotg \varphi_{14} = (\lambda - 1) \cotg \varphi_{12}.$$

Mit Hilfe einer cotg-Tafel ist nach dieser Formel sehr leicht zu rechnen. Diese Formel besagt: Wenn von drei Flächen einer Zone die Indizes und gegenseitigen Winkel bekannt sind, so läßt sich für jede weitere Fläche a) das Symbol berechnen, wenn man die Lage (Winkel) kennt, b) die Lage ermitteln, wenn die Indizes gegeben sind und zwar unabhängig von jeglichem Achsenverhältnis. Sind in der gegebenen Zone (1) und (2) aufeinander senkrecht, so bekommt man die einfache Formel

$$\cotg \varphi_{14} = \lambda \cotg \varphi_{13} \text{ oder } \tg \varphi_{13} = \lambda \tg \varphi_{14}.$$

Ein Beispiel möge diese Formel erläutern. — An einem Quarzkristall (Fig. 140) wurden in der Zone $[(10\bar{1}0) : 01\bar{1}1]$ folgende Winkel gemessen:

$$\begin{aligned} (10\bar{1}0): \quad x = 12^\circ 1' \quad (10\bar{1}0): \quad s = 37^\circ 58' \\ u = 18^\circ 29' \quad (01\bar{1}1) = 66^\circ 52'. \end{aligned}$$

Welches sind die Indizes dieser Flächen? Wir nehmen $(10\bar{1}0)$ und $(01\bar{1}1)$ als Flächen (1) und (3). Senkrecht auf (1) steht in dieser Zone $(\bar{1}2\bar{1}2)$. Diese (nicht vorhandene, aber mögliche) Fläche habe die Nummer (2). x, u und s nehmen wir der Reihe nach für (4). Nun bestehen die Gleichungen

$$\begin{aligned} \tg 66^\circ 52' &= 11,0095 \cdot \tg 12^\circ 1' & \lambda_x &= 11 \\ &= 7,0084 \cdot \tg 18^\circ 29' & \text{also } \lambda_u &= 7 \\ &= 2,9995 \cdot \tg 37^\circ 58' & \lambda_s &= 3 \end{aligned}$$

Das Symbol der gesuchten Fläche sei $(hk\bar{l})$. Da der dritte Index durch die beiden ersten bestimmt ist, darf er weggelassen werden. Es wird so (Gleichung 12)

$$\lambda = \frac{2h+k}{k} = \frac{2h+1}{1}.$$

Hieraus folgt zunächst, daß $k = 1$. Überdies sind nach Figur 140 h und k nicht negativ.

$$\lambda_x = \frac{2h+k}{k} = 11 \text{ gibt daher } h = 5 \text{ und } k = 1, \text{ d. h. } x = (5\bar{1}\bar{1})$$

$$\lambda_u = \frac{2h+k}{k} = 7 \quad h = 3 \quad k = 1, \quad u = (3\bar{1}\bar{1})$$

$$\lambda_s = \frac{2h+k}{k} = 3 \quad h = 1 \quad k = 1 \quad s = (1\bar{1}\bar{1})$$

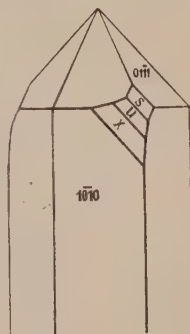


Fig. 140. Rechts-quarz.

In der Praxis spielen diese Formeln eine große Rolle.

Für komplanare Kanten gelten selbstverständlich übereinstimmende Beziehungen. Ihre praktische Verwertung finden sie etwa bei der Herstellung von Kristallnetzen.

2. Die Transformationen auf neue Achsen. In den bisherigen Formeln spielen die Vektoren a , b , c und \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} eine bevorzugte Rolle. Nun ist nicht zu vergessen, daß ihre Wahl vielfach recht willkürlich ist. Es können sich deshalb Umstände einstellen, die es wünschenswert machen, von einer Aufstellung zu einer andern überzugehen. Dies führt uns auf das wichtige Problem der Achsentransformation. Wir wollen dasselbe in Anlehnung an praktische Beispiele erledigen.

Die Strukturbestimmung von CuO, Tenorit, einem gewöhnlich monoklin gestellten, in Wirklichkeit aber triklinen Mineral, hat in bezug auf die üblichen Achsen die in Fig. 141 dargestellte Atomanordnung ergeben. Darnach durchdringen sich zwei allseitig flächenzentrierte Raumgitter — ein Cu- und ein O-Gitter. Wird ein beliebiger

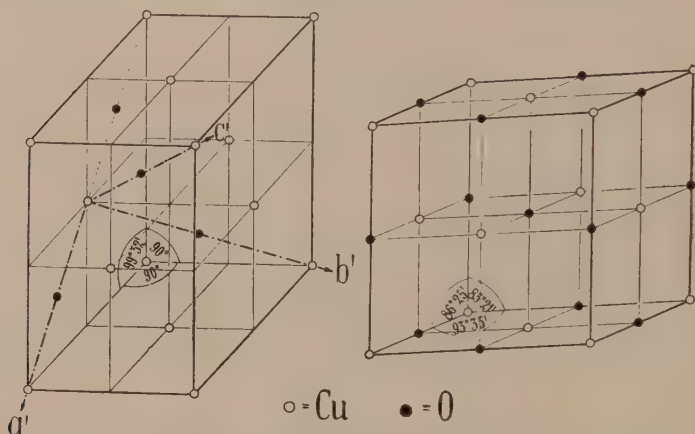


Fig. 141. Strukturmodell von Tenorit CuO. Links gewöhnliche, monokline, rechts triklone Aufstellung.

Punkt des ersteren in den Ursprung verlegt, so ergibt sich das O-Gitter durch die Verschiebung $\frac{1}{4}a - \frac{1}{4}c$. Die Koordinaten lauten also

$$\text{Cu-Gitter: } \left[\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right], \quad \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{smallmatrix} \right], \quad \left[\begin{smallmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right], \quad \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right]$$

$$\text{O-Gitter: } \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{4} & 0 & \frac{3}{4} \end{smallmatrix} \right], \quad \left[\begin{smallmatrix} \frac{3}{4} & \frac{1}{2} & \frac{3}{4} \end{smallmatrix} \right], \quad \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & \frac{1}{4} \end{smallmatrix} \right], \quad \left[\begin{smallmatrix} \frac{3}{4} & 0 & \frac{1}{4} \end{smallmatrix} \right]$$

Das genauere Studium dieser Punktanordnung zeigt, daß alle Geraden, die durch irgendein Cu-Atom gelegt werden und durch ein benachbartes O-Atom gehen, gleichmäßig und abwechselnd mit Cu- und O-Atomen besetzt sind. Da sich das Steinsalzgitter ganz gleich verhält, fragen wir uns, ob es nicht möglich wäre, die Tenoritstruktur als deformiertes Steinsalzgitter zu deuten. Zu dem Zweck beziehen wir die Punkte auf neue Achsen, die so gewählt sind, daß sie 1. abwechselnd mit Cu- und O-Atomen besetzt sind und 2. ein Parallelepipед bestimmen, das dem ursprünglichen inhaltsgleich ist. Derart sind z. B. die durch die Vektoren

$$a' = \frac{a-c}{2}, \quad b' = -\frac{1}{2}a + b - \frac{1}{2}c, \quad c' = \frac{1}{2}a + b + \frac{1}{2}c \quad (13)$$

bestimmten Richtungen. Daß sie der ersten Bedingung genügen, ist ohne weiteres aus der Figur ersichtlich. Andererseits ist

$$V' = a'[b'c'] = \frac{a-c}{2} \left[\frac{-a+2b-c}{2} \frac{a+2b+c}{2} \right] = a[bc] = V.$$

Die beiden Volumina sind also gleich. Schließlich nimmt jetzt die oben erwähnte Verschiebung $\frac{\alpha-c}{4}$, welche das Cu-Gitter in das O-Gitter überführt, die einfache Form von $\frac{a'}{2}$ an. Ist daher das Cu-Gitter auch in der neuen Stellung noch flächenzentriert, so entspricht die Struktur sicher einem deformierten Steinsalzgitter. Dies ist nun in der Tat der Fall (siehe Fig. 141). Wir wollen jetzt alle kristallographischen Beziehungen auf die neuen Achsen a' b' c' übertragen.

Gl. 13 ordnet jeder alten Achse eine neue zu. Wir zeigen nun, daß durch eine ganz übereinstimmende Beziehung der alten Fläche (hkl) die neue $(h'k'l')$ zugeordnet wird. Lösen wir nämlich die Gleichungen 13 nach a , b , c auf, so ergibt sich:

$$a = a' - \frac{1}{2}b' + \frac{1}{2}c' \quad b = \frac{1}{2}b' + \frac{1}{2}c' \quad c = -a' - \frac{1}{2}b' + \frac{1}{2}c'$$

und es wird

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} &= h[b'c] + k[ca] + l[ab] = \frac{1}{2}(h-1)[b'c'] + \frac{1}{2}(-h+2k-1)[c'a'] + \frac{1}{2}(h+2k+1)[a'b'] \\ &= h'[b'c'] + k'[c'a'] + l'[a'b'] = \mathfrak{F}', \end{aligned}$$

$$\text{d. h. } h' = \frac{h-1}{2} \quad k' = \frac{-h+2k-1}{2} \quad l' = \frac{h+2k+1}{2}.$$

Hieraus leiten wir für die Transformation folgende allgemeine Regel ab. Sind $u_1 v_1 w_1$, $u_2 v_2 w_2$, $u_3 v_3 w_3$ die alten Koordinaten der Endpunkte der neuen Achsen, so gilt

$$\begin{aligned} h' &= u_1 h + v_1 k + w_1 l \\ k' &= u_2 h + v_2 k + w_2 l \\ l' &= u_3 h + v_3 k + w_3 l. \end{aligned} \quad (14)$$

Darin sind $h'k'l'$ die neuen Indizes der Fläche (hkl) . $h'k'l'$ können einen gemeinsamen Teiler haben.

Dualistisch gilt:

$$\begin{aligned} u' &= h_1 u + k_1 v + l_1 w \\ v' &= h_2 u + k_2 v + l_2 w \\ w' &= h_3 u + k_3 v + l_3 w. \end{aligned} \quad (14a)$$

Mit Hilfe der Transformationsformeln lassen sich auch die neuen Achsenlängen als Funktionen der alten darstellen. Bezeichnen a , b , c die Gitterabstände vor der Transformation und a' , b' , c' diejenigen nach der Transformation, so gilt:

$$a' = |a'| \quad b' = |b'| \quad c' = |c'|.$$

Das Achsenverhältnis ist

$$a' : b' : c' = \frac{|a'|}{|b'|} : 1 : \frac{|c'|}{|b'|}$$

und die Achsenwinkel bestimmen sich aus

$$\cos \alpha' = \frac{b'c'}{|b'| \cdot |c'|} \quad \cos \beta' = \frac{c'a'}{|c'| \cdot |a'|} \quad \cos \gamma' = \frac{a'b'}{|a'| \cdot |b'|}.$$

Ist z. B. für den Tenorit das Achsenverhältnis in der monoklinen Aufstellung

$$a : b : c = 1,4902 : 1 : 1,3604 \quad \beta = 99^\circ 32',$$

so resultiert:

$$a' : b' : c' = 0,8006 : 1 : 1 \quad \alpha = 85^\circ 21' \quad \beta = 86^\circ 25' \quad \gamma = 93^\circ 35'.$$

Die bezüglichen Gitterabstände sind übrigens

$$a' = 3,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad b' = 4,67 \cdot 10^{-8} \quad c' = 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Von den Gleichungen 14 machen wir Gebrauch zur Lösung des allgemein gestellten Transformationsproblems.

Fig. 211, Seite 194 gibt die häufigste Ausbildungsweise von Axinit in der von *C. Naumann* adoptierten Stellung. Mit Berücksichtigung des gesamten Flächenkomplexes glaubten spätere Kristallographen bei anderer Wahl der Achsen durchschnittlich einfachere Symbole zu bekommen. Zu dem Zweck gaben sie den Flächen p, q, r, x neue (an und für sich ganz willkürliche) Symbole. — Wie transformieren sich hierdurch allgemein die Indizes der einzelnen Flächen?

Seien $(h_1 k_1 l_1)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) die Indizes von vier Flächen, unter denen aber keine drei tautozonal seien. Wir ersetzen sie durch $(h'_1 k'_1 l'_1)$ und haben dann nach Gleichung 14

$$\begin{aligned}\mu_1 h'_1 &= u_1 h_1 + v_1 k_1 + w_1 l_1 \\ \mu_1 k'_1 &= u_2 h_1 + v_2 k_1 + w_2 l_1 \\ \mu_1 l'_1 &= u_3 h_1 + v_3 k_1 + w_3 l_1\end{aligned}$$

In diesen Formeln sind alle Flächenindizes relativ prim, daher der unbestimmte Faktor μ_i , der gelegentlich von 1 verschieden sein kann. $u_1 \dots w_3$ bezeichnen die noch unbekannten Indizes der neuen Achsen.

Aus den neun Gleichungen $i = 1, 2, 3$ können wir $u_1 \dots w_3$ berechnen und finden in Determinantenform:

$$\begin{aligned}u_1 : v_1 : w_1 &= \begin{vmatrix} \mu_1 h'_1 & k'_1 & l'_1 \\ \mu_2 h'_1 & k'_2 & l'_2 \\ \mu_3 h'_1 & k'_3 & l'_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & \mu_1 h'_1 & l'_1 \\ h_2 & \mu_2 h'_2 & l'_2 \\ h_3 & \mu_3 h'_3 & l'_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & \mu_1 h'_1 \\ h_2 & k_2 & \mu_2 h'_2 \\ h_3 & k_3 & \mu_3 h'_3 \end{vmatrix} \\ u_2 : v_2 : w_2 &= \begin{vmatrix} \mu_1 k'_1 & k'_1 & l'_1 \\ \mu_2 k'_2 & k'_2 & l'_2 \\ \mu_3 k'_3 & k'_3 & l'_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & \mu_1 k'_1 & l'_1 \\ h_2 & \mu_2 k'_2 & l'_2 \\ h_3 & \mu_3 k'_3 & l'_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & \mu_1 k'_1 \\ h_2 & k_2 & \mu_2 k'_2 \\ h_3 & k_3 & \mu_3 k'_3 \end{vmatrix} \\ u_3 : v_3 : w_3 &= \begin{vmatrix} \mu_1 l'_1 & k'_1 & l'_1 \\ \mu_2 l'_2 & k'_2 & l'_2 \\ \mu_3 l'_3 & k'_3 & l'_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & \mu_1 l'_1 & l'_1 \\ h_2 & \mu_2 l'_2 & l'_2 \\ h_3 & \mu_3 l'_3 & l'_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & \mu_1 l'_1 \\ h_2 & k_2 & \mu_2 l'_2 \\ h_3 & k_3 & \mu_3 l'_3 \end{vmatrix}\end{aligned}$$

Die Werte $u_1 \dots w_3$ — auf den gemeinsamen Teiler kommt es nicht an, da μ_i noch unbestimmt ist — müssen die drei Gleichungen mit dem Index 4 erfüllen. Das liefert drei Bedingungen für $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4$, die sich somit immer eindeutig als teilerfremde ganze Zahlen ergeben.

Die explizite Darstellung von μ_i ist hier zwecklos, da sich die Lösungen zu meist auf den ersten Blick finden lassen.

Zur Erläuterung sei das Axinitbeispiel ausgeführt und die Stellung *Naumanns* auf diejenige *Schraufs* transformiert.

Naumann (hkl)

Schrauf ($k'k'l'$)

$\bar{1}10$	wird	(001)
$\bar{1}\bar{1}0$	"	(111)
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	"	(201)
$\bar{1}1\bar{1}$	"	(1\bar{1}1)

Die Rechnung ergibt mit Benutzung der drei ersten Flächen

$$\begin{aligned}u_1 &= \mu_3 & v_1 &= \mu_3 & w_1 &= -2\mu_2 + 4\mu_3 \\ u_2 &= \mu_3 & v_2 &= \mu_3 & w_2 &= -2\mu_2 \\ u_3 &= \mu_1 + \mu_2 & v_3 &= -\mu_1 + \mu_2 & w_3 &= -2\mu_2 + 2\mu_3.\end{aligned}$$

Mit Rücksicht auf die vierte Fläche wird

$$\mu_4 = 2\mu_2 - 4\mu_3 \quad -\mu_4 = +2\mu_2 \quad \mu_4 = -2\mu_1 + 2\mu_2 - 2\mu_3,$$

also sofort

$$\mu_4 = -2\mu_3 \quad \mu_3 = \mu_3 \quad \mu_1 = \mu_2,$$

oder einfach

$$\mu_1 = -1 \quad \mu_2 = -1 \quad \mu_3 = -1 \quad \mu_4 = 2.$$

Die Transformationsformeln lauten daher

$$\begin{aligned} h' &= -h - k - 2l \\ k' &= -h - k + 2l \\ l' &= -2h \end{aligned}$$

und für die neuen Achsen kommt nach Länge, Richtung und Sinn

$$a' = -a - b - 2c \quad b' = -a - b + 2c \quad c' = -2a.$$

3. Die Zonenbezeichnung bei hexagonalem Achsenkreuz und das rhomboedrische Achsenkreuz. Die bisherigen Formeln erleiden einige Modifikationen, sobald sie auf ein vierachsiges Koordinatenkreuz bezogen werden, wie es im hexagonalen System üblich ist. An und für sich wären die Flächen sowohl wie die Kanten durch die Hauptachse und zwei der Nebenachsen völlig bestimmt. Es ergibt sich dann aber eine unbequeme Verschiedenheit in den Indizes gleichartiger Flächen. Wollte man z. B. die Flächen der hexagonalen Bipyramide $(10\bar{1}1)$ auf die erste und zweite Nebenachse und die c -Achse beziehen, so bekämen die oberen sechs Flächen die Symbole (101) , (011) , $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}01)$, $0\bar{1}1$, $(1\bar{1}1)$. Zur eleganten Symbolisierung sind daher vier nach Länge und Lage der Symmetrie angepasste Achsen unbedingt erforderlich. Wir nennen sie a_1 , a_2 , a_3 , c (vergl. Fig. 142, Bedeutung von a_1 und c analog wie früher) und stellen die Verbindungslinie des Ursprungs O mit irgendeinem Punkt P dar durch den Vektor

$$\mathfrak{z} = u a_1 + v a_2 + w a_3 + w c.$$

Das Zahlenquadrupel $[uv\omega w]$ heißen wir das viergliedrige Zonensymbol der Richtung OP . Dem gegenüber sollen mit $m'n'p'$ die Indizes derselben Geraden bezeichnet werden, wenn sie bloß auf a_1 , a_2 , c bezogen wird. Es besteht also die Identität

$$\mathfrak{z} = u a_1 + v a_2 + w a_3 + w c \equiv m' a_1 + n' a_2 + p' c.$$

Die relative Lage und übereinstimmende Länge von a_1 , a_2 , a_3 bedingt, daß $a_1 + a_2 + a_3 = 0$. Ersetzen wir deshalb in der letzten Gleichung etwa a_3 durch $-(a_1 + a_2)$, so wird

$$\mathfrak{z} = (u - w) a_1 + (v - w) a_2 + w c \equiv m' a_1 + n' a_2 + p' c.$$

Daraus folgt

$$u - w = m' \quad v - w = n' \quad w = p'. \quad 15)$$

Dieses Gleichungssystem bestimmt u , v , w nicht eindeutig. Es ist vielmehr noch eine weitere Beziehung erforderlich, die wir in Analogie zum Flächensymbol auf die Form bringen wollen

$$u + v + w = 0.$$

Wir erhalten so

$$u = \frac{2m' - n'}{3} \quad v = -\frac{m' - 2n'}{3} \quad w = -\frac{m' + n'}{3} \quad w = p'.$$

Im System a_1 , a_2 , c besteht zwischen dem Symbol (hkl) einer Fläche und dem Symbol $[m'n'p']$ einer Kante, die jener Fläche angehört, die Beziehung

$$hm' + kn' + lp' = 0.$$

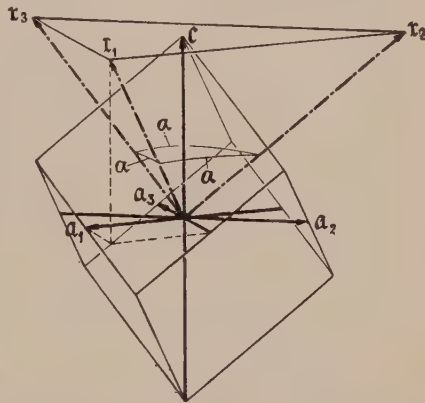


Fig. 142. Hexagonales und rhomboedrisches Achsenkreuz.

Mit Hilfe von 15) kommt hieraus

$$hu + kv - (h + k)\omega + l\omega = 0.$$

Wegen¹⁾

$$h + k + i = 0$$

wird hierfür

$$hu + kv + i\omega + l\omega = 0$$

in vollständiger Analogie zu der für dreigliedrige Symbole geltenden Gleichung.

Sind zwei Flächen $(h_1 k_1 i_1 l_1)$, $(h_2 k_2 i_2 l_2)$ bzw. zwei Zonen $[u_1 v_1 \omega_1 w_1]$, $[u_2 v_2 \omega_2 w_2]$ gegeben, so hat man

$$\begin{array}{ll} h_1 u + k_1 v + i_1 \omega + l_1 w = 0 & u_1 h + v_1 k + \omega_1 i + w_1 l = 0 \\ h_2 u + k_2 v + i_2 \omega + l_2 w = 0 & u_2 h + v_2 k + \omega_2 i + w_2 l = 0 \\ u + v + \omega = 0 & h + k + i = 0 \end{array}$$

oder nach Elimination von ω bzw. i

$$\begin{array}{ll} (h_1 - i_1)u + (k_1 - i_1)v + l_1 w = 0 & (u_1 - \omega_1)h + (v_1 - \omega_1)k + w_1 l = 0 \\ (h_2 - i_2)u + (k_2 - i_2)v + l_2 w = 0 & (u_2 - \omega_2)h + (v_2 - \omega_2)k + w_2 l = 0 \end{array}$$

Diese Gleichungen lassen sich nach dem gewöhnlichen Schema weiter behandeln. Man hat daher den Satz: Um aus zwei viergliedrigen Flächen- (oder Zonen-) Symbolen das viergliedrige Zonen- (oder Flächen-) Symbol abzuleiten, verwandelt man die betreffenden Symbole zunächst in dreigliedrige, indem man den dritten Index vom ersten und zweiten subtrahiert, im übrigen aber unterdrückt. Die reduzierten Symbole werden dem gewöhnlichen Schema unterworfen. Im Resultat ist als dritter Index die negative Summe der beiden ersten einzuschalten²⁾. Zwei Beispiele mögen diese Regel erläutern.

Welches ist das Symbol der von $(11\bar{2}2)$ und $(\bar{2}112)$ bestimmten Zone? Welche Fläche wird von den beiden Zonen $[12\bar{3}1]$ und $[\bar{3}211]$ bestimmt?

$(11\bar{2}2), (\bar{2}112)$	Gegebene Symbole	$[12\bar{3}1], [\bar{3}211]$
$(332), (\bar{3}02)$	Reduzierte Symbole	$[451], [\bar{4}11]$
$\begin{array}{c c c} 3 & 3233 & 2 \\ \hline \bar{3} & 02\bar{3}0 & 2 \end{array}$	Gewöhnlicher Algorithmus	$\begin{array}{c c c} 4 & 5145 & 1 \\ \hline \bar{4} & 11\bar{4}1 & 1 \end{array}$
$u = 6 \quad v = \bar{12} \quad w = 9$		$h = 4 \quad k = \bar{8} \quad l = 24$
$u = 2 \quad v = \bar{4} \quad w = 3$	oder gekürzt	$h = 1 \quad k = \bar{2} \quad l = 6$
$[2423]$	Vervollständigte Symbole	$(1\bar{2}16)$

Wenden wir nun diese Symbolik (Weber) auch auf die Vektordarstellung an. Es entspricht dann der Kante $[uvw]$ der Vektor

$$\vec{\rho} = (u - \omega)a_1 + (v - \omega)a_2 + w c,$$

dessen absoluter Wert sich nach den bekannten Regeln ermittelt zu

$$\begin{aligned} |\vec{\rho}|^2 &= u^2 + v^2 + \omega^2 - uv - v\omega - \omega u + c^2 w^2 \\ &= \frac{3}{2}(u^2 + v^2 + \omega^2) - \frac{1}{2}(u^2 + v^2 + \omega^2 + 2uv + 2v\omega + 2\omega u) + c^2 w^2 \\ &= \frac{3}{2}(u^2 + v^2 + \omega^2) - \frac{1}{2}(u + v + \omega)^2 + c^2 w^2 = \frac{3}{2}(u^2 + v^2 + \omega^2) + c^2 w^2. \end{aligned}$$

¹⁾ Etwas abweichend von der in diesem Buch eingeführten Symbolik wird hier im Interesse der Symmetrie in den nachfolgenden Formeln i nicht durch die Gleichung $i = h + k$, sondern durch $h + k + i = 0$ definiert. Wir lassen also das Minuszeichen beim Schreiben weg.

²⁾ Diese viergliedrigen Zonensymbole sind z. B. in den Fig. 303 und 311 zur Anwendung gebracht.

Für das skalare Produkt $\delta_1 \delta_2$ kommt ganz ähnlich

$$\delta_1 \delta_2 = \frac{3}{2} (u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2) + c^2 w_1 w_2.$$

Es ist also der Winkel φ zwischen zwei Zonen δ_1 und δ_2 gegeben durch

$$\cos(\delta_1, \delta_2) = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2 + \frac{2c^2}{3} w_1 w_2}{\sqrt{\left(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2 + \frac{2c^2}{3} w_1^2\right) \left(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2 + \frac{2c^2}{3} w_2^2\right)}}$$

Der Vektor \mathfrak{F} , den zwei Zonen δ_1 und δ_2 bestimmen, wird

$$\mathfrak{F} = \{(v_1 - w_1)w_2 - w_1(v_2 - w_2)\}[a_2 c] + \{w_1(u_2 - w_2) - w_2(u_1 - w_1)\}[ca_1] \\ + \{(u_1 - w_1)(v_2 - w_2) - (v_1 - w_1)(u_2 - w_2)\}[a_1 a_2]$$

und kann in Übereinstimmung mit der Seite 118 gegebenen Regel geschrieben werden

$$\mathfrak{F} = h\mathfrak{A}_1 + k\mathfrak{A}_2 + l\mathfrak{C}.$$

Die Anwendung unserer bekannten Formeln auf \mathfrak{F} liefert

$$|\mathfrak{F}|^2 = c^2(h^2 + k^2 + h k) + \frac{3}{4}l^2 = \frac{c^2}{2} \{(h^2 + k^2) + (h^2 + 2hk + k^2)\} + \frac{3}{4}l^2 \\ = \frac{c^2}{2}(h^2 + k^2 + i^2) + \frac{3}{4}l^2.$$

Für das skalare Produkt zweier Flächennormalen \mathfrak{F}_1 und \mathfrak{F}_2 kommt

$$\mathfrak{F}_1 \mathfrak{F}_2 = c^2 \left(h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{h_1 k_2 + h_2 k_1}{2} \right) + \frac{3}{4} l_1 l_2 \\ = c^2 \left(h_1 h_2 + k_1 k_2 - \frac{h_1(i_2 + h_2) + (k_2 + i_2)k_1}{2} \right) + \frac{3}{4} l_1 l_2 \\ = c^2 \left(h_1 h_2 + k_1 k_2 - \frac{(h_1 + k_1)i_2 + h_1 h_2 + k_1 k_2}{2} \right) + \frac{3}{4} l_1 l_2 \\ = \frac{c^2}{2} (h_1 h_2 + k_1 k_2 + i_1 i_2) + \frac{3}{4} l_1 l_2.$$

Der Winkel φ zweier Flächen berechnet sich demnach aus der Formel

$$\cos(\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2) = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + i_1 i_2 + \frac{3}{2c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 + \frac{3}{2c^2} l_1^2\right) \left(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2 + \frac{3}{2c^2} l_2^2\right)}}$$

Die beiden Formeln für $\cos(\delta_1, \delta_2)$ und $\cos(\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2)$ gewinnen an Interesse, wenn man sie den entsprechenden Formeln des tetragonalen Systems gegenüberstellt. Sie lauten

$$\cos(\delta_1, \delta_2) = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2}{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 + c^2 w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + c^2 w_2^2)}} \\ \cos(\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2) = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{w_1 w_2}{c^2}}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + \frac{w_1^2}{c^2}\right) \left(h_2^2 + k_2^2 + \frac{w_2^2}{c^2}\right)}}$$

Aus

$$\delta \mathfrak{F} = (u - w)a_1 + (v - w)a_2 + wc(h\mathfrak{A}_1 + k\mathfrak{A}_2 + l\mathfrak{C}) \\ = (u - w)ha_1\mathfrak{A}_1 + (v - w)ka_2\mathfrak{A}_2 + wlc\mathfrak{C} = V(uh + vk + wi + wl)$$

findet sich für den Winkel φ zwischen Flächennormale und Kante mit gleichen Indizes (vergl. auch Seite 112)

$$\cos \varphi = \frac{V(h^2 + k^2 + i^2 + l^2)}{\sqrt{\left\{\frac{3}{2}(h^2 + k^2 + i^2) + c^2 l^2\right\} \left\{\frac{c^2}{2}(h^2 + k^2 + i^2) + \frac{3}{4}l^2\right\}}}$$

φ ist also im allgemeinen von 0° verschieden. Einzig wenn $l = 0$ oder wenn $h = k = i = 0, l = 1$, stehen Fläche und gleich symbolisierte Kante aufeinander senkrecht, da $V = c \sin 60^\circ$.

Statt des hexagonalen Koordinatenkreuzes ist für rhomboedrische Substanzen ein anderes mehrfach üblich geworden. Seine Achsen sind unter sich gleich, gehen den Polkanten des positiven Grundrhomboeders parallel und haben die aus Fig. 142 ersichtliche Reihenfolge. Es ist

$$r_1 = a_1 - a_3 + c \quad r_2 = a_2 - a_1 + c \quad r_3 = a_3 - a_2 + c$$

Nach der Seite 115 gefundenen Regel ist daher, falls, wie üblich, pqr die neuen Indizes bezeichnen,

$$p = h - i + l \quad q = k - h + l \quad r = i - k + l.$$

Umgekehrt ist

$$3a_1 = r_1 - r_2 \quad 3a_2 = r_2 - r_3 \quad 3a_3 = r_3 - r_1 \quad 3c = r_1 + r_2 + r_3.$$

Es kommt daher, von einem eventuellen gemeinsamen Teiler abgesehen,

$$h = p - q \quad k = q - r \quad i = r - p \quad l = p + q + r.$$

Ein Umstand ist hier noch von größter Bedeutung. Es wurde oben (Seite 118) $2\bar{4}2\bar{3}$ als Symbol für die Schnittkante der beiden Flächen $(11\bar{2}2)$ und $(\bar{2}112)$ berechnet. Wenden wir auf diese Flächensymbole die eben gefundenen Transformationsformeln an, so kommt $(52\bar{1})$ bzw. $(\bar{1}52)$. Sie bestimmen die Kante $[1\bar{1}3]$. Dieses Symbol ergibt sich aber auch durch direkte Anwendung der Transformationsformeln auf das viergliedrige Kantensymbol $[2\bar{4}2\bar{3}]$. Ein und dieselbe Transformation wandelt daher sowohl Kanten- wie Flächensymbole der viergliedrigen Schreibweise in die der dreigliedrigen um. (Gl. 14 und 14a).

4. Die Dreiecksprojektion und die gnomonische Projektion. Sind β_1 und β_2 zwei Vektoren des Zonenbündels, so ist $\beta_1 + \beta_2 = \beta_3$ ein möglicher Vektor der gleichen Figur, der nach Konstruktion in der Ebene von β_1, β_2 zwischen β_1 und β_2 gelegen sein muß. Nun sind nach Seite 107, Gl. 1)

$$\begin{aligned} \beta_1 &= u_1 a + v_1 b + w_1 c \\ \beta_2 &= u_2 a + v_2 b + w_2 c, \end{aligned}$$

somit

$$\beta_1 + \beta_2 = (u_1 + u_2)a + (v_1 + v_2)b + (w_1 + w_2)c = \beta_3.$$

$(u_1 + u_2) : (v_1 + v_2) : (w_1 + w_2)$ ergibt das Verhältnis der Indizes der Zone β_3 ; die Summen sind den Indizes direkt gleich, wenn sie keinen gemeinsamen Teiler haben.

Sind n und m beliebige positive oder negative ganze Zahlen, so ist aber auch $\beta_4 = n\beta_1 + m\beta_2$ nach dem Rationalitätsgesetz eine mögliche Zone, deren Symbol aus $u_4 : v_4 : w_4 = (nu_1 + mu_2) : (nv_1 + mw_2) : (nw_1 + mw_2)$ gefunden wird. In gleicher Weise lassen sich aus drei Vektoren des Zonenbündels additiv alle möglichen Vektoren mit ihren Symbolen berechnen.

Wir können uns somit die durch ihre Indizes charakterisierten Vektoren des Zonenbündels einer Kristallart rein additiv aus den Grundvektoren $[100]$, $[010]$, $[001]$ zusammengesetzt denken, genau so, wie

wir eine Verbindung dreier Substanzen A, B, C durch $nA + mB + pC$ ausdrücken können. Es ist beispielsweise

$$\begin{aligned}[111] &= 1[100] + 1[010] + 1[001] \\ [132] &= 1[100] + 3[010] + 2[001] \text{ usw.}\end{aligned}$$

Dem stöchiometrischen Gesetz der Molekularchemie entspricht in formaler Beziehung das Rationalitätsgesetz der Kristallographie.

Der Dualismus zwischen Zonenbündel und Flächennormalenbündel ergibt sofort die analoge Auffassung von (hkl) als $h(100) + k(010) + l(001)$. Ebenso folgt unmittelbar nachstehender Satz:

Sind $(h_1 k_1 l_1)$ und $(h_2 k_2 l_2)$ zwei Flächen eines Kristalles, so sind alle Flächen mit $h:k:l = (nh_1 + mh_2):(nk_1 + mk_2):(nl_1 + ml_2)$ an sich mögliche Flächen der durch $(h_1 k_1 l_1)$ und $(h_2 k_2 l_2)$ bestimmten Zone. Diese vektoriell leicht verständliche Auffassung der Flächen bzw. Zonen einer Kristallart als ganzzahlige Multipla dreier durch das Achsenverhältnis gegebener Grundgrößen ermöglicht eine analoge graphische Darstellung, wie sie für chemische Systeme besteht, die aus drei Komponenten aufgebaut sind.

In der Chemie drückt man zu diesem Zwecke den molekularen Gehalt einer Verbindung $nAmBpC$ in Prozenten aus, das heißt, man berechnet die Anteile auf die konstante Summe = 100. Das ist naturgemäß auch in unserem Fall möglich; so können wir beispielsweise schreiben

$$(320) = 3(100) + 2(010) + 0(001) = 60\%(100) + 40\%(001) + 0\%(001)$$

oder

$$(431) = 4(100) + 3(010) + 1(001) = 50\%(100) + 37,5\%(010) + 12,5\%(001).$$

Nun kann man graphisch alle prozentualen Verhältnisse zwischen zwei Grundstoffen A und B auf einer Strecke A→B darstellen, die zum Einzeichnen der Punkte etwa in 100 gleiche Teile geteilt ist. Handelt es sich um eine dreifache Mannigfaltigkeit $nAmBpC$, so fügt man drei solcher Strecken A→B, B→C, C→A so zusammen, daß sie ein gleichseitiges Dreieck umschließen. Die Punkte auf den Seiten dieses Dreiecks (siehe Fig. 143) entsprechen einer zweifachen Mannigfaltigkeit,

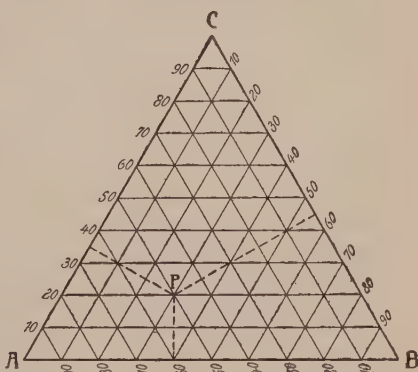


Fig. 143. Konzentrationsdreieck für die Darstellung der Verhältnisse in ternären Systemen.

die Punkte im Innern des Dreieckes der dreifachen. Es gilt nämlich der Satz, daß die Summe der von irgendeinem Punkt im Innern eines Dreiecks auf die Seiten gefällten Höhen konstant ist. Bezeichnen wir diese Summe = 100, so können uns die Längen der drei zu einem Punkt P gehörigen Höhen die drei Prozentzahlen veranschaulichen, wobei sich eine widerspruchsfreie Darstellung ergibt, wenn man den Prozentgehalt an A durch die auf BC gefällte Höhe, den Prozentgehalt an B durch die Senkrechte auf AC und den Prozentgehalt an C durch die Senkrechte auf AB mißt. Die Ecke A entspricht dann dem Punkt 100% A, die Ecke B dem Punkt 100% B, die Ecke C dem Punkt 100% C. Hat man von Anbeginn an die von den Eckpunkten ausgehenden Höhenlinien, oder was auf das gleiche hinauskommt, die Dreieckseiten, in 100 gleiche Teile geteilt und die Parallelen zu den Dreieckseiten gezeichnet, so lassen sich die Prozentzahlen an den drei Komponenten für irgendeinen Punkt sofort ablesen. Numerieren wir die Parallelen zu AC von AC bis zum Punkt B mit 0 bis 100, so gibt die Nummer der Parallelen, auf der ein Punkt liegt, den Prozentgehalt an B an usw. In der Fig. 143 sind nur von 10 zu 10% Parallele gezogen. Punkt P entspricht einer Zusammensetzung 50% A, 30% B, 20% C.

Umgekehrt läßt sich nun jedem, auf Prozentgehalt umgerechneten Verhältnis $mAnBpC$ ein und nur ein Punkt im Dreieck zuordnen.

Zur Darstellung der Flächen und Zonen verwenden wir in Analogie ein gleichseitiges Dreieck mit den Ecken (100), (010), (001). Jedem (hkl) ist dann ein Punkt zugehörig, durch dessen Lage die vektorielle Beziehung von (hkl) zu (100), (010) und (001) verbildlicht wird. (111) ist beispielsweise als $1(100) + 1(010) + 1(001)$ durch den Schwerpunkt des Dreieckes gegeben. $[33,3\% (100) + 33,3\% (010) + 33,3\% (001)]$.

Auf der Seite (100)→(010) liegen alle Flächen mit 0(001), also alle Flächen (hk0). Diese Dreieckseite ist daher die Zone [001]. Ganz allgemein ist die Verbindungsgerade zweier Flächenpunkte die Zone der beiden Flächen. Die Zonen werden in dieser Dreiecksprojektion somit durch gerade Linien dargestellt. Die „Abbildung“ einer beliebigen Zahl von Flächen und Zonen (Kanten) läßt sich ein für allemal ausführen und ist unabhängig von der speziellen Symmetrie. Die Umrechnung der Indizes auf die Summe 100 wird durch die Tabelle (S. 124 und 125) erleichtert. In der ersten Kolonne links sind von oben nach unten die Indizessummen $h + k + l$ (die Indizes absolut genommen) von 2—40 aufgeführt. Die oberste Horizontallreihe enthält die Indizes 1, 2, . . . 20. Soll nun z. B. das Symbol (375) auf die Summe 100 gebracht werden, so findet man die neuen Indizes an den Kreuzungsstellen der Horizontalreihe 15 ($= 3 + 7 + 5$) mit den Kolonnen, an deren Spitze die Indizes 3, 7, 5 stehen, also: 20; 46,7; 33,3.

In Fig. 144 sind alle im ersten Oktanten gelegenen Flächen mit einer Indizessumme ≤ 26 , sowie einige wichtige Zonen eingetragen und symbolisiert.

Diese Darstellungsart der Flächensymbole steht in engstem Zusammenhang mit der gnomonischen Projektion eines Kristalls, die sich dadurch ergibt, daß die Flächennormalen nicht mit einer um den Projektionsmittelpunkt geschlagenen Kugeloberfläche, sondern mit einer an und für sich beliebigen Ebene zum

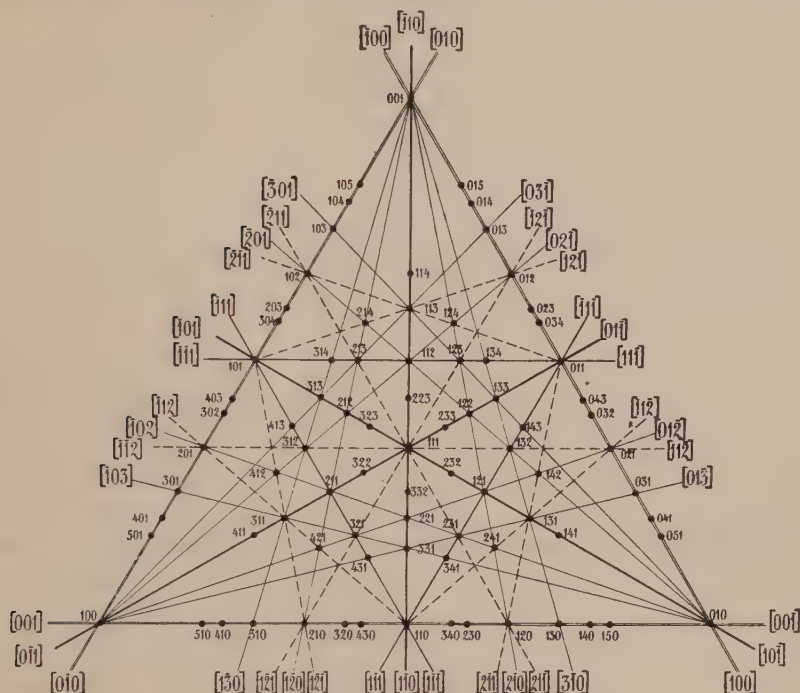


Fig. 144. Dreiecksprojektion mit Flächen- und Zonenbezeichnung.

Schnitt gebracht werden. Je nach der Lage dieser Ebene hat die Projektion verschiedenes Aussehen. Vorteilhaft bzw. üblich sind zwei spezielle Lagen, diejenige senkrecht zu $[111]$ und diejenige senkrecht zu einer kristallographischen Achse, namentlich $[001]$.

Wir beginnen mit der erstern. Die Vektoren \mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} , die bei der Darstellung irgendeiner Flächennormale zur Verwendung kommen, bestimmen durch ihre Endpunkte ein Dreieck. Dasselbe ist senkrecht auf $[111]$. In der Tat, den Seiten \mathfrak{AB} und \mathfrak{AC} sind die Vektoren $\mathfrak{B}-\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{C}-\mathfrak{A}$ parallel. Ihr Vektorprodukt (d. h. ihre Normale) ist (vergl. Formel 10)

$$[(\mathfrak{B}-\mathfrak{A}) (\mathfrak{C}-\mathfrak{A})] = [\mathfrak{B}\mathfrak{C}] + [\mathfrak{C}\mathfrak{A}] + [\mathfrak{A}\mathfrak{B}] = \mathbf{V} (\alpha + \beta + \gamma),$$

also ein Vektor parallel $[111]$.

Die Fläche (110) ist durch den Vektor $\mathfrak{A} + \mathfrak{B}$ dargestellt. $\mathfrak{A} + \mathfrak{B}$ (vergleiche Fig. 15) ist aber die eine Diagonale im Parallelogramm, das über \mathfrak{A} und \mathfrak{B} errichtet

Tabelle 9. Umrechnung der Indizes auf die Summe 100

Summe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	30	35	40	Dif.
2	50	2																							
3	33,3	66,7	3																						
4	25	50	75	4																					
5	20	40	60	80	5																				
6	16,6	33,3	50	66,7	83,4	6																			
7	14,3	28,6	42,9	57,1	71,4	85,7	7																		
8	12,5	25	37,5	50	62,5	75	87,5	8																	
9	11,1	22,2	33,3	44,4	55,6	66,7	77,8	88,9	9																
10	10	20	30	40	50	60	70	80	90	10															
11	9,1	18,2	27,3	36,4	45,5	54,5	63,6	72,7	81,8	90,9	11														
12	8,3	16,6	25	33,3	41,7	50	58,3	66,7	75	83,4	91,7	12													
13	7,7	15,4	23,1	30,8	38,5	46,2	53,8	61,5	69,2	76,9	84,6	92,3	13												
14	7,1	14,3	21,4	28,6	35,7	42,9	50,0	57,1	64,3	71,4	78,6	85,7	92,9	14											
15	6,7	13,3	20	26,7	33,3	40	46,7	53,3	60	66,7	73,3	80	86,7	93,3	15										
16	6,3	12,5	18,7	25	31,3	37,5	43,7	50	56,3	62,5	68,7	75	82,3	87,5	93,7	16									
17	5,9	11,8	17,6	23,5	29,4	35,3	41,2	47,1	52,9	58,8	64,7	70,6	76,5	82,4	88,2	94,1	17								
18	5,6	11,1	16,6	22,2	27,8	33,3	38,9	44,4	50	55,6	61,1	66,7	72,2	77,8	83,4	88,9	94,4	18							
19	5,3	10,5	15,8	21,1	26,3	31,6	36,8	42,1	47,4	52,6	57,9	63,2	68,4	73,7	78,9	84,2	89,5	94,7	19						
20	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	20					

[illegible]

des Achsenverhältnisses $a:b:c$ und der Winkel α, β, γ zwischen den Achsen ergibt sich:

$$[\text{Seite } (010) \text{ zu } (001)]^2 = c^2 a^2 \sin^2 \beta + a^2 b^2 \sin^2 \gamma - 2 a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$[\text{Seite } (001) \text{ zu } (100)]^2 = a^2 b^2 \sin^2 \gamma + b^2 c^2 \sin^2 \alpha - 2 a b^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$$

$$[\text{Seite } (100) \text{ zu } (010)]^2 = b^2 c^2 \sin^2 \alpha + c^2 a^2 \sin^2 \beta - 2 a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma).$$

Die geometrischen Konstanten des Kristalls bestimmen also in einfachster Weise das Grunddreieck der Projektion und damit die Projektion selber. Aus einer derartigen Projektion lassen sich aber nicht umgekehrt die geometrischen Konstanten des Kristalls ableiten. Es sind dafür — wenigstens im monoklinen und triklinen System — noch einige weitere Angaben nötig z. B. die Lage des Fußpunktes des vom Ursprung des Achsenkreuzes auf das Dreieck gefällten Lotes, sowie die Länge dieses Lotes. Nur im rhombischen, tetragonalen und hexagonalen System ist durch das bloße Dreieck alles bestimmt.

Soll aber die Projektion nur ein Urteil über die auftretenden Flächen und ihre Zonenbeziehungen ermöglichen, so ist diese umständliche Darstellungsart nicht nötig. Die weiter oben erläuterte Darstellung im gleichseitigen Dreieck genügt vollauf. Aus der richtigen gnomonischen Dreiecksprojektion ist sie durch homogene Deformation ableitbar. Zur Veranschaulichung sind in Fig. 146 sämtliche Flächen der auf Seite 22 abgebildeten Calcitkombinationen zur Darstellung gebracht. Als Projektionsdreiecke figurieren (100) , (010) , (001) und (010) , (001) , $(\bar{1}00)$ (Millersche Symbole, rhomboidrisches Achsenkreuz). Wird vom absoluten Wert der Seitenlänge abgesehen, so ist einzig das zweite Dreieck zu deformieren, um die Darstellung im gleichseitigen Dreieck zu bekommen. Die Deformationsellipse und der Kreis, aus dem diese hervorgeht, sind beigezeichnet.

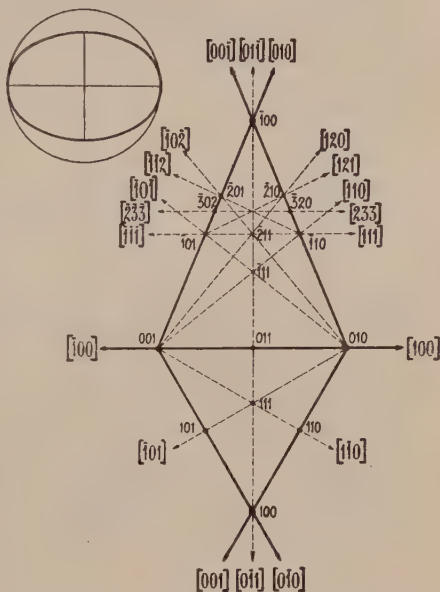


Fig. 146. Gnomonische Dreiecksprojektion von Calcit auf Ebenen $\perp [111]$ und $[111]$.

Aus den obigen Formeln ergibt sich für die Seitenlänge

$$(100):(010) = (010):(001) = (001):(100) = 2 \sqrt{\sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{3\alpha}{2}}$$

$$(001):(\bar{1}00) = (\bar{1}00):(010) = 2 \sin \frac{\alpha}{2}.$$

Die Quadrate der großen und kleinen Achse der Deformationsellipse verhalten sich also wie

$$\left(4 \sin^2 \frac{\alpha}{2} - \sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{3\alpha}{2}\right) : 3 \sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{3\alpha}{2} = 1 : 0,5160,$$

da für Calcit $\alpha = 101^\circ 55'$ ist.

Die gnomonische Projektion auf eine Ebene senkrecht zur c -Achse — entsprechendes gilt für die a - und b -Achse — ist sozusagen die direkte Interpretation

idealisierte Dreiecksprojektion (gleichseitiges Dreieck auch in nicht kubischen Systemen) zu Übersichtszwecken sehr gut geeignet. Bei Kenntnis der Indizes kann man ohne Winkelmessungen alle Flächen eintragen und die Zonenverhältnisse erkennen. Naturgemäß lassen sich wegen der Schematisierung auf ein gleichseitiges Dreieck mit Hilfe dieser Darstellung keinerlei Winkelverhältnisse rückberechnen, so daß als graphische Methode der Kristallberechnung die stereographische Projektion unbestritten an erster Stelle steht.

Aber wenn es sich, wie im speziellen Teil, darum handelt, rasch einen gegebenen Flächenkomplex oder die Gesamtheit aller Formen einer Kristallart zu überblicken, ist die Dreieckseinzeichnung von großem Nutzen, insbesondere auch für den Vergleich der zonalen Entwicklung verschiedener Kristallarten.

5. Formenlehre

a) Die Flächenformen und die Flächensymmetrie

Die Erörterungen der vorhergehenden Abschnitte liefern uns die Grundlage, die eine Einzelbetrachtung der Verhältnisse in den verschiedenen Kristallklassen oder in den Raumsystemen ermöglicht. Wir beschränken uns zunächst auf die bei der Kontinuumsbetrachtung wahrnehmbaren Beziehungen. Die Deckoperationen, die den einzelnen Kristallklassen zukommen, die Lage der Symmetrieelemente zu den kristallographischen Achsen, sind uns bekannt. Wir wissen anderseits, wie Richtungen oder Flächen bezeichnet werden können, um ihre Stellung den Symmetrieelementen und den Koordinatenachsensystemen gegenüber zu fixieren.

Durch die an Symmetrieelemente gebundenen Deckoperationen werden einer Richtung gleichwertige Richtungen zugeordnet. Es sind das alle die Richtungen, in welche die erste infolge der Drehungen, Spiegelungen und Drehspiegelungen übergeht. Da nach Ausführung der Operationen vollständige Deckung stattfindet, müssen alle gleichwertigen Richtungen in geometrischer, physikalischer und chemischer Hinsicht sich gleich verhalten. Entsprechendes gilt hinsichtlich der aus einer Fläche mittels der Deckoperationen abgeleiteten gleichwertigen Flächen. Die Gesamtheit aller einander gleichwertigen Richtungen wird ein gleichwertiger Komplex von Richtungen genannt, die Gesamtheit aller einander gleichwertigen Flächen ein gleichwertiger oder einfacher Flächenkomplex, beziehungsweise eine einfache Flächenform. Ist eine Richtung zugleich Richtung einer Drehungsachse, oder liegt sie in einer Spiegelebene, so führen die zugehörigen Deckoperationen die Richtung in sich selber über. Steht eine Fläche auf einer Drehungsachse oder auf einer Spiegelebene senkrecht,

so führen die zugehörigen Drehungen, beziehungsweise die Spiegelungen die Fläche ebenfalls in sich selbst über. Haben Richtungen oder Flächen den Symmetrieelementen gegenüber eine beliebige allgemeine Lage, so führt jede Deckoperation das betreffende geometrische Gebilde in ein neues gleichwertiges über. Da aber eine bestimmte Zahl von Symmetrieelementen die anderen bedingt, so ergeben nur die voneinander unabhängigen Deckoperationen wirklich neue Lagen.

Bei derartig allgemeiner Lage ist die Zahl der einander gleichwertigen Richtungen, bezw. der darauf senkrecht stehenden Flächen in einer Kristallklasse eine ganz bestimmte. Folgende Tabelle 10a gibt darüber Auskunft:

Tabelle 10a. Maximale Zahl einander gleichwertiger Punkte, Richtungen oder Flächen

Triklin	{	Hemiedrie	1	Monoklin	{	Hemimorphie	2	Rhombisch	{	Hemimorphie	4
		Holoedrie	2			Hemiedrie	2			Hemiedrie	4
						Holoedrie	4			Holoedrie	8

	Trigonal	Hexagonal	Tetragonal	Kubisch
Tetartoedrie I. Art	3	6	4	12
Tetartoedrie II. Art	—	6	4	—
Paramorphe Hemiedrie	6	12	8	24
Hemimorphe Hemiedrie	6	12	8	24
Enantiomorphe Hemiedrie	6	12	8	24
Hemiedrie II. Art	—	12	8	—
Holoedrie	12	24	16	48

Man sieht, daß eine Flächenform allgemeiner Lage in den Hemiedrien aus halb so viel Flächen besteht, wie in der Holoedrie des gleichen Systems, in den Tetartoedrien aus einem Viertel. Das macht die Namengebung verständlich. (Holoedrie = vollflächige, Hemiedrie = halbfächige, Tetartoedrie = viertelflächige Ausbildung.)

Wir zeichnen nun die Lage der zu einer Kristallklasse gehörigen Symmetrieelemente in den Grundkreis einer stereographischen Projektion ein und unterwerfen den Projektionspunkt einer Fläche (hkl), das heißt einer Fläche allgemeiner (auf keinem Symmetrieelement senkrecht stehender) Lage, allen vorhandenen Deckoperationen. Dadurch erhalten wir den vollständigen Komplex der Projektionspunkte der zugehörigen Flächenform. Durch Nachprüfen der Zahl derart einander zugeordneter Punkte (Flächen) können wir leicht die obige Tabelle 10a bestätigen. Mit einiger Übung wird man auch imstande sein, aus der gegenseitigen Lage der Projektionspunkte und ihrer Kennzeichnung als Kreuze oder Kreise eine richtige Vorstellung von der Gestalt der Flächenform zu erhalten.

Hinsichtlich der durch Symmetrieeoperationen einander zugeordneten Projektionspunkte von Flächen gelten folgende einfache Beziehungen:

1. Ist die c-Achse Drehungsachse mit Winkel α als kleinstem Drehwinkel, so ist jedem Flächenprojektionspunkt im Winkelabstand α ein gleichwertiger P. P. zugeordnet (Fig. 148). Beide sind Kreuze (obere Hälfte) oder beide sind Kreise (untere Hälfte).
2. Liegt in der Grundkreisebene eine Digyre, so gehört zu jedem Kreuz in gleichem Abstand von der Digyre ein Kreis und umgekehrt (Fig. 149).
3. Ist die c-Achse Drehspiegelachse vom Drehwinkel α , so gehört zu jedem Kreuz im Winkelabstand α ein Kreis und umgekehrt. (Beim Symmetriezentrum also nach 180° , siehe unter 7).
4. Ist die Grundkreisebene Spiegelebene, so gehört zu jedem Kreuz ein Kreis (Fig. 150).
5. Ist eine Vertikalebene Spiegelebene, so gehört zu jedem Kreuz links der Spur dieser Spiegelebene im gleichen Abstand rechts davon ein Kreuz (Fig. 151).

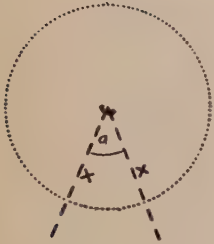


Fig. 148.
Senkrecht zur Projektionsebene steht eine Achse mit dem Drehwinkel α ein.

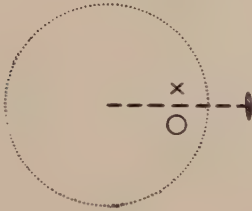


Fig. 149.
In der Projektionsebene liegt eine Digyre.

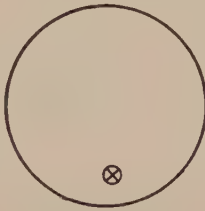


Fig. 150.
Die Projektionsebene ist Spiegelebene.



Fig. 151.
Senkrecht auf der Projektionsebene steht eine Spiegelebene.




6. Sind einander gleichwertige Achsen vorhanden, so muß die Projektionspunktverteilung um sie herum gleich sein.
7. Ist ein Symmetriezentrum vorhanden, so liegen Kreuz und Kreis auf einen Durchmesser gleich weit vom Kreismittelpunkt weg.

In den Figuren 152 sind die Symmetrieachsen in den Projektionspunkten ihrer Ausstichpunkte auf der Kugel durch die früher erläuterten Symbole kenntlich gemacht worden. Die Spuren der Spiegelebenen, beziehungsweise ihre Projektion sind durch kräftige Linien hervorgehoben worden. Der Grundkreis ist ausgezogen, wenn die Äquatorialebene Spiegelebene ist. Die Richtung der kristallographischen a- und b-Achsen ist außerhalb des Grundkreises angegeben. Im Grundkreis liegende Achsen sind durchbrochene Linien. Hilfslinien und Koordinatenachsen sind punktiert.

Das Schema dieser Ableitung [wobei nun dem rhomboedrischen System (paramorphe Klasse mit Symmetriezentrum) der Vorzug gegeben wurde] zeigt deutlich, wie durch die Lage einer Fläche zu den Symmetrieelementen die Lage aller gleichwertigen Flächen der zugehörigen einfachen Flächenform eindeutig bestimmt ist. Es müssen sich somit auch aus den Indizes der einen Fläche die Indizes aller gleichwertigen Flächen ableiten lassen, sofern die Kristallklasse bekannt

Stereographische Projektion der 32 Kristallklassen (Fig. 152)

System	Klasse	Triklines System				Monoklines System			
		Hemiedr. Klasse	Holoedr. Klasse	Tetartoedr. Klassen		Hemiedr. Klasse	Hemimorph. Klasse		
Kubisches System									
Triklines System	Hemiedr. Klasse								
	Holoedr. Klasse								
Monoklines System	Hemiedr. Klasse								
	Hemimorph. Klasse								

Holoedr. Klasse		Enantiomorph Klassen					Rhombisches System	Holoedr. Klasse		Holoedrische Klassen					<p>Koordinatenachsen  Drehungsachsen  Drehspiegelachsen  Spiegelebenen + oben, o unten</p>	Holoedr. Klasse		Trigonal- Paramorphe Klasse		Tetragonal- Tetartoedrische Klasse II Art.		Tetragonal- Hemiedrische Klasse II Art.	Holoedr. Klasse		Trigonal- Holoedrische Klasse		Tetragonal- Hemiedrische Klasse II Art.		
--------------------	--	-------------------------	--	--	--	--	-----------------------	--------------------	--	-------------------------	--	--	--	--	--	--------------------	--	-----------------------------------	--	--	--	---	--------------------	--	-------------------------------------	--	---	--	--

ist. Dadurch, daß wir den Koordinatenachsen hinsichtlich der Symmetrieelemente möglichst einfache Lagen geben, gestalten sich die Beziehungen außerordentlich übersichtlich.

Die Symbole aller zu irgendeiner Flächenform gehörigen Flächen unterscheiden sich voneinander nur durch das Vorzeichen der Indizes oder durch eine Vertauschung der Indexwerte.

(hkl) mit den Achsenabschnitten $a'b'c'$ sei Ausgangsfläche. Ist die Achsenebene ab Spiegelebene, so ist ihr eine Fläche zugeordnet mit den Achsenabschnitten $a'b'\bar{c}'$, also eine Fläche $(hk\bar{l})$. Ist die Achsenebene bc Spiegelebene, so führt die Spiegelung

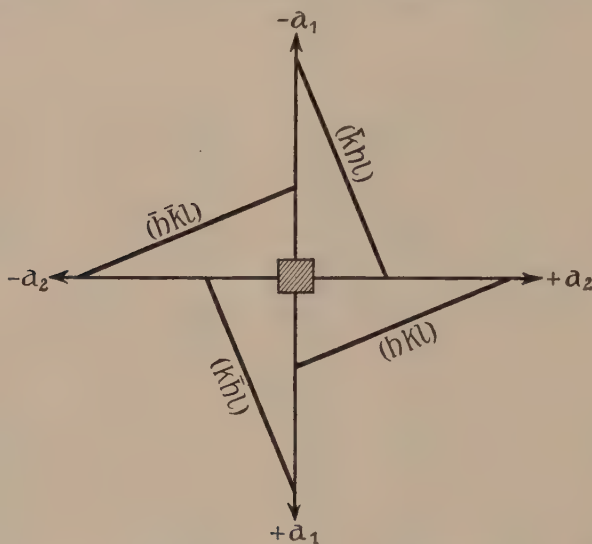


Fig. 153. Indizes zusammengehöriger Flächen, wenn die c -Achse Tetragyre ist.

den Achsenabschnitt a' in \bar{a}' über, das Symbol der gleichwertigen Flächen wird zu $(\bar{h}kl)$. Ist die c -Achse Digyre, so wird die Fläche (hkl) in die Fläche $(\bar{h}\bar{k}l)$ übergeführt, wenn b Digyre ist, in die Fläche $(\bar{h}k\bar{l})$, usw. Das Symmetriezentrum ordnet jeder Fläche (hkl) eine Fläche $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ zu. (Siehe die Fig. 129 auf Seite 100.)

Ist die c -Achse Tetragyre, so vertauschen sich, wie Fig. 153 zeigt, bei einer Drehung um 90° die auf a - und b -Achse bezüglichen Achsenabschnitte unter gleichzeitigem Vorzeichenwechsel des einen. Es gehören dann zu (hkl) die Flächen (khl) , $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{k}hl)$.

Ist die c -Achse Hexagyre, so gehören, wie aus der Fig. 154 leicht abzuleiten sein wird, zur Fläche (hkl) die Flächen $(i\bar{h}\bar{k}l)$, $(k\bar{i}hl)$, $(\bar{h}\bar{k}il)$, $(i\bar{h}kl)$, $(\bar{k}i\bar{h}l)$.

Ist die gleiche Achse nur Trigyre, so gehören je nur die zweiten Flächen dieser Sechserreihe zusammen. Ist $(1\bar{1}0)$ Spiegelebene, so gehört zu einer Fläche (hkl) eine Fläche (khl) (Fig. 155).

Eine Trigyre als Diagonale des von drei Achsen gebildeten Parallelepipedes kommt einer Vertauschbarkeit und Gleichwertigkeit dieser drei Achsen gleich. Es sind dann jeder Fläche (hkl) Flächen (klh) (lkh) zugeordnet usw.

Die Beispiele werden genügen; es wird keine Schwierigkeiten bereiten, auch für die nicht erwähnten Fälle die Indizes der gleichwertigen Flächen aus denjenigen der Ausgangsfläche abzuleiten. In Tabelle 10b findet man für die einzelnen Klassen die Symbole der gleichwertigen Flächen zusammengestellt. Setzt man $[uvw]$ statt (hkl) , so hat man auch die Symbole der einander gleichwertigen Richtungen.

Bei Kenntnis der Symmetrieklasse, der ein Kristall angehört, genügt somit die Kenntnis eines Symbols, um daraus die Symbole aller Flächen der zugehörigen Form abzuleiten. Man wählt dazu, wenn möglich, eine im I. Oktanten befindliche Fläche und faßt das Flächen-

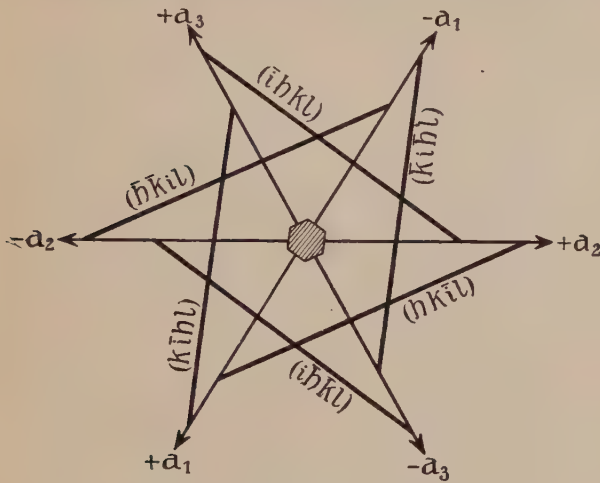


Fig. 154. Indizes zusammengehöriger Flächen, wenn die c-Achse Hexagyre ist.

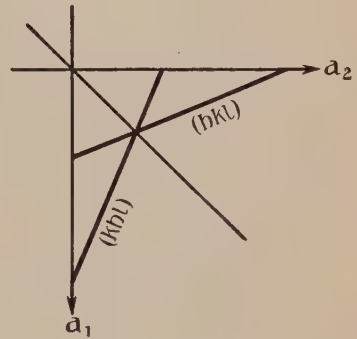


Fig. 155. Indizes zusammengehöriger Flächen, wenn $(1\bar{1}0)$ Spiegelebene ist.

symbol in $\langle \rangle$ -Klammern. (hkl) bedeutet somit die einzelne Fläche mit den Indizes h, k, l ; $\langle hkl \rangle$ stellt hingegen das Symbol der Gesamtheit gleichwertiger Flächen (somit der ganzen einfachen Form) dar, die zu (hkl) gehört.

Steht nun eine Fläche auf Symmetrieelementen senkrecht, so wird sie durch deren Deckoperationen in sich selbst übergeführt; sie tritt in einer geringeren Zahl neuer Lagen auf. Nennt man eine einzelne Flächenform mit n -Flächen einen n -Flächner, so besitzt der einer speziellen Lage angehörige n -Flächner ein kleineres n als die einfache Form einer Fläche allgemeiner Lage. In der stereographischen Projektion fallen solche Flächen auf die Projektionen der Spuren von Spiegelebenen, auf denen sie senkrecht stehen, beziehungsweise auf die Projektionen der Durchstoßpunkte von Symmetrieachsen, die normal zu ihnen stehen. Die in bezug auf diese Symmetrieelemente einander zugeordneten Projektionspunkte vereinigen sich zu einem Punkt. Es be-

Tabelle 10b. Symbole gleichwertiger Flächen in den 32 Kristallklassen

Triklines System			Rhomboedrisches System	Hexagonales System	Tetragonales System	Kubisches System
Hemiedrie	$(h\ k\ l)$	—				
Holoedrie	$(h\ k\ l)$ $(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$	Tetartoedrie	$(h\ k\ \bar{l})$ $(k\ \bar{i}\ h\ l)$ $(\bar{i}\ h\ k\ l)$	$(h\ k\ \bar{l})$ $(i\ \bar{h}\ \bar{k}\ l)$ $(k\ \bar{i}\ h\ l)$ $(\bar{h}\ \bar{k}\ i\ l)$ $(\bar{i}\ h\ k\ l)$ $(\bar{k}\ i\ \bar{h}\ l)$	$(h\ k\ l)$ $(k\ \bar{h}\ l)$ $(\bar{h}\ \bar{k}\ l)$ $(\bar{k}\ h\ l)$	$(h\ k\ l)$ $(k\ l\ h)$ $(l\ h\ k)$ $(h\ \bar{k}\ \bar{l})$ $(k\ \bar{l}\ \bar{h})$ $(l\ \bar{h}\ \bar{k})$ $(\bar{h}\ k\ \bar{l})$ $(\bar{k}\ l\ \bar{h})$ $(l\ h\ \bar{k})$ $(\bar{h}\ \bar{k}\ l)$ $(k\ i\ h)$ $(l\ h\ k)$
Hemiedrie	$(h\ k\ l)$ $(h\ \bar{k}\ \bar{l})$	Paramorphie	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\ k\ \bar{l})$ $(k\ i\ \bar{h}\ \bar{l})$ $(i\ \bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\ k\ \bar{l})$ $(i\ \bar{h}\ k\ \bar{l})$ $(k\ i\ \bar{h}\ \bar{l})$ $(h\ k\ \bar{l})$ $(i\ \bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$ $(k\ i\ \bar{h}\ l)$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\ k\ \bar{l})$ $(k\ h\ \bar{l})$ $(h\ k\ \bar{l})$ $(k\ \bar{h}\ \bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\ k\ \bar{l})$ $(k\ \bar{l}\ \bar{h})$ $(l\ h\ \bar{k})$ $(\bar{h}\ k\ l)$ $(\bar{k}\ l\ h)$ $(l\ h\ k)$ $(h\ k\ l)$ $(k\ \bar{l}\ h)$ $(l\ \bar{h}\ k)$ $(h\ k\ \bar{l})$ $(k\ l\ \bar{h})$ $(l\ h\ \bar{k})$
Hemimorphie	$(h\ k\ l)$ $(\bar{h}\ k\ \bar{l})$	Hemimorphie	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\ i\ k\ l)$ $(\bar{k}\ \bar{h}\ \bar{l})$ $(i\ k\ \bar{h}\ \bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\ i\ k\ l)$ $(i\ k\ h\ l)$ $(k\ h\ i\ l)$ $(h\ i\ k\ l)$ $(i\ k\ \bar{h}\ l)$ $(k\ h\ \bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(k\ h\ l)$ $(\bar{h}\ k\ l)$ $(\bar{k}\ h\ l)$ $(h\ k\ l)$	wie Tetartoedrie ferner $(k\ h\ l)$ $(l\ k\ h)$ $(h\ l\ k)$ $(\bar{k}\ h\ \bar{l})$ $(l\ k\ \bar{h})$ $(h\ l\ \bar{k})$ $(k\ \bar{h}\ \bar{l})$ $(l\ \bar{k}\ \bar{h})$ $(h\ l\ k)$ $(\bar{k}\ h\ l)$ $(l\ k\ h)$ $(h\ l\ k)$

Monoklines System

Monoklines System	Rhomboisches System				
	Holoedrie	Enantiomorphie	wie Tetartoedrie ferner	wie Tetartoedrie ferner	wie Tetartoedrie ferner
	$(h\ k\ l)$ $(h\ \bar{k}\ l)$ $(\bar{h}\ k\ l)$ $(\bar{h}\ \bar{k}\ l)$		$(h\ \bar{l}\ \bar{k})$ $(k\ h\ \bar{l})$ $(\bar{l}\ k\ h)$	$(\bar{h}\ k\ l)$ $(\bar{k}\ h\ l)$ $(h\ \bar{k}\ l)$ $(k\ h\ l)$	$(k\ \bar{h}\ l)$ $(\bar{l}\ k\ h)$ $(h\ \bar{l}\ k)$ $(\bar{k}\ \bar{h}\ l)$ $(\bar{l}\ k\ h)$ $(h\ \bar{l}\ k)$ $(k\ h\ l)$ $(\bar{l}\ k\ h)$ $(h\ \bar{l}\ k)$ $(\bar{k}\ h\ l)$ $(\bar{l}\ k\ h)$ $(h\ \bar{l}\ k)$
	Hemiedrie	Holoedrie	wie Tetartoedrie + neue Werte der Paramorphie, der Hemimorphie, der Enantiomorphie	wie Tetartoedrie + neue Werte der Paramorphie, der Hemimorphie, der Enantiomorphie	wie Tetartoedrie + neue Werte der Paramorphie, der Hemimorphie, der Enantiomorphie
	Hemimorphie	Trigonale Paramorphie	Rhomboedrische Tetartoedrie + $(h\ k\ \bar{l})$ $(k\ \bar{l}\ h\ l)$ $(\bar{l}\ h\ k\ \bar{l})$	Tetragonale Tetartoedrie II. Art	
	Holoedrie	Trigonale Holoedrie	Trigonale Paramorphie + $(\bar{h}\ i\ \bar{k}\ l)$ $(\bar{k}\ \bar{h}\ i\ l)$ $(i\ \bar{k}\ \bar{h}\ l)$ $(\bar{h}\ i\ \bar{k}\ l)$ $(\bar{k}\ \bar{h}\ i\ l)$ $(i\ \bar{k}\ \bar{h}\ l)$	Tetragonale Hemiedrie II. Art	wie Tetartoedrie II. Art ferner $(\bar{h}\ k\ \bar{l})$ $(\bar{k}\ h\ l)$ $(h\ \bar{k}\ l)$ $(k\ h\ l)$

sitzen dann die h , k , l der Formenzusammenstellung von Tabelle 10b derart spezielle Werte, daß die Zahl der verschiedenen zusammengehörigen Symbole sich reduziert.

Für die Form $\langle 100 \rangle$ sind beispielsweise offenbar all diejenigen Symbole nicht voneinander unterscheidbar, die bei gleicher Stellung von h durch Vertauschung oder Zeichenwechsel von k und l charakterisiert sind (da $0 = 0$, $+0 = -0$ ist).

Den durch die Abhängigkeitsbeziehungen der Flächen voneinander unterscheidbaren verschiedenen Flächenformen hat man besondere Namen gegeben. Wir können einerseits Flächenformen erkennen, bei denen die zwischen den Flächen auftretenden Winkel eindeutig bestimmt sind, andererseits solche, deren Winkelbeziehungen nur allgemein angegeben werden können. Die ersten wollen wir unveränderlich, die zweiten veränderlich nennen.

Eine Flächenform kann einen Raum allseitig umschließen, sie ist geschlossen; sie kann ihn aber auch nur teilweise begrenzen, dann heißt sie offen. Ein allseitig von Wachstumsflächen begrenzter Kristall kann unter Umständen nur eine einzige geschlossene Form aufweisen; er muß aber stets eine Kombination verschiedener Formen darstellen, wenn an der Begrenzung offene Formen beteiligt sind. Im allgemeinen sind Kombinationen verschiedener Formen an natürlichen Kristallen recht häufig. Unser Vorgehen ist dann das, daß wir aus der Fülle der Flächen zunächst die gleichartigen zusammenfassen, die Kombination in ihre Formen auflösen.

Es sollen nun die einzelnen Flächenformen unter Angabe ihres Auftretens in den einzelnen Kristallklassen besprochen werden¹⁾. Wir zeichnen, wie immer bisher, die sogenannten idealen Formen, bei denen gleichwertige Flächen gleiche Zentraldistanz besitzen. Die wirklichen Wachstumsformen der Kristalle (siehe Kapitel Kristallchemie) sind nun außer von den in gleichwertigen Richtungen gleichgroßen Wachstumsgeschwindigkeiten auch von der äußeren Materialzufuhr abhängig. Diese kann das Wachstum in der einen Richtung begünstigen, in einer anderen beeinträchtigen. Die Form erscheint dann verzerrt, die einzelnen Flächen werden ungleich groß. Die Winkelbeziehungen bleiben aber erhalten, so daß auch die stereographische Projektion mit der Idealform identisch bleibt. Um etwa in den stereographischen Projektionen gleichzeitig Flächenformen verschiedener Stellungen angeben zu können, bezeichnen wir hier zu einer Form gehörige P. P. mit gleichen Ziffern, zugleich werden die Signaturen der P. P. verschiedener Formen verschieden kräftig gezeichnet.

¹⁾ Im allgemeinen wird sich die Diskussion vereinfachen, wenn der Zusammenfassung zum trigonalen System der Vorzug gegeben wird. Wie sich trigonale zu rhomboedrischen Klassen verhalten, ist bereits Seite 70 erläutert worden.

I. Einflächner

Tritt eine Fläche für sich allein auf, so heißt die Fläche, beziehungsweise Form, ein Pedion (Fig. 156).

Nur Kristalle mit einzigartigen einseitigen Richtungen können Pedien aufweisen. Es sind das alle Formen der triklin-hemiedrischen Klasse, die Formen $\langle 010 \rangle$ und $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ der monoklin-hemimorphen Klasse, irgendeine Form $\langle h0l \rangle$ einschließlich $\langle 100 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ der monoklin-hemiedrischen Klassen, die Basisflächen $\langle 001 \rangle$, $\langle 00\bar{1} \rangle$ der rhombischen Hemimorphie, sowie die Formen $\langle 001 \rangle$, $\langle 00\bar{1} \rangle$ beziehungsweise $\langle 0001 \rangle$, $\langle 000\bar{1} \rangle$ der hemimorphen, sowie der tetartoedrischen Klassen I. Art im tetragonalen, hexagonalen und trigonalen Kristallsystem. Es sind das alle die Klassen,

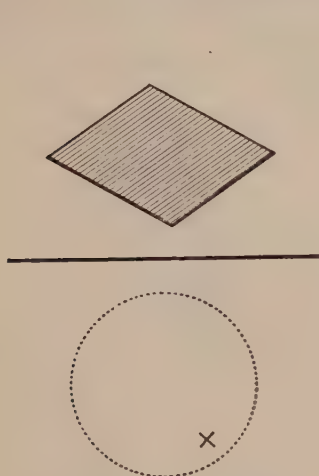


Fig. 156. Das Pedion.

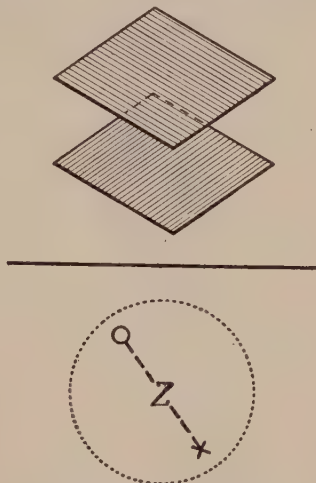


Fig. 157. Das Pinakoid

welche, wie wir später sehen werden, in Richtungen senkrecht zu den Pedien polar pyroelektrisch werden können. Die Flächen, die der a- und b-Achse parallel gehen, werden als Basisflächen, die gleichlautenden Formen als Basispedien bezeichnet.

II. Zweiflächner

1. Das Pinakoid. Gehört zu einer Fläche die parallele Gegenfläche, so heißt die Form Pinakoid. Allgemein besteht dann $\langle hkl \rangle$ aus $\langle hkl \rangle$ und $\langle \bar{h}\bar{k}\bar{l} \rangle$. Die Form ist unveränderlich, aber offen (Fig. 157).

Pinakoide kommen denjenigen Kristallklassen zu, die einzigartige zweiseitige Richtungen besitzen. Das Symmetriezentrum, eine der Fläche parallele Digyre oder eine zur Fläche parallele Spiegelebene ordnen die beiden Ebenen einander zu. Wir wollen die den Koordinatenebenen parallelen Pinakoide Hauptpinakoide nennen, speziell vorderes $\langle 100 \rangle$, seitliches $\langle 010 \rangle$ und Basis-Pinakoid $\langle 001 \rangle$ bzw. $\langle 0001 \rangle$. Pinakoide finden wir dann in folgenden Klassen:

- a) Alle Formen sind Pinakoide = Triklin-holoedrische Klasse;
- b) Alle Formen $\langle h0l \rangle$, also auch $\langle 100 \rangle$
und $\langle 001 \rangle$ sind Pinakoide = Monoklin-hemimorphe Klasse und monoklin-holoedrische Klasse;

- c) $\langle 010 \rangle$ ist allein, bzw. zugleich mit $\langle h0l \rangle$ Pinakoid = Monoklin-hemiedrische Klasse, bzw. monoklin-holoedrische Klasse;
- d) Nur $\langle 010 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ sind Pinakoide = Rhombisch-hemimorphe Klasse;
- e) Alle drei Hauptpinakoide treten auf = Rhombisch-hemiedrische und rhombisch-holoedrische Klasse;
- f) Ein Basispinakoid ist allein vorhanden = alle tetartoedrischen und hemiedrischen Klassen II. Art, alle paramorphen, enantiomorphen und holoedrischen Klassen der trigonalen, hexagonalen und tetragonalen Kristallsysteme.

2. Das Doma. Zwei in bezug auf eine ihnen nichtparallele Ebene spiegelbildlich zueinander stehende und die ganze Form be-

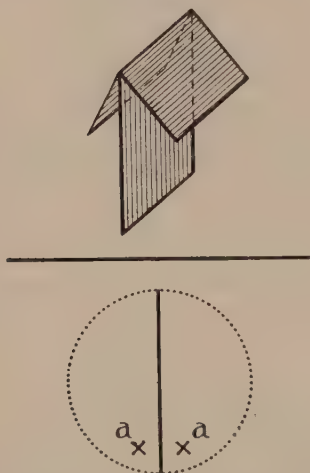


Fig. 158. Das Doma.

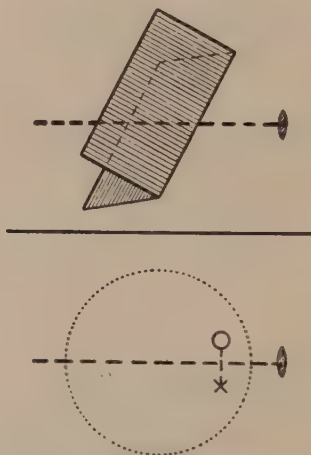


Fig. 159. Das Sphenoid.

stimmende Flächen bilden ein Doma (Dach) Fig. 158). Der Winkel, den die beiden Flächen miteinander einschließen, ist veränderlich und gleich dem doppelten Neigungswinkel der einen Fläche zur Spiegelebene. Die Form ist offen.

Domen treten in der monoklin-hemiedrischen Klasse auf, wo $\langle 010 \rangle$ Spiegelebene ist, zu $\langle hkl \rangle$ also $\langle h\bar{k}l \rangle$ gehört, sowie in der rhombisch-hemimorphen Klasse in den Zonen der a - und b -Achse ($\langle 0kl \rangle$ und $\langle h0l \rangle$). Da man nach Übereinkunft die kürzere der beiden Horizontalachsen zur a -Achse wählt, nennt man die ersteren Domen zuweilen auch Brachy-, die letzteren Makrodomen.

3. Das Sphenoid. Gehen die Flächen eines Zweiflächners durch Drehung um die zu einer Fläche beliebig geneigte Digyre auseinander hervor, so heißt die Form Sphenoid (Keil) (Fig. 159).

Sphenoide (veränderliche, offene Formen) treten nur in der Klasse auf, die eine einzige polare Digyre besitzt. Das ist die monoklin-hemimorphe Klasse. $\langle 010 \rangle$ ist Digyre, $\langle hkl \rangle$ besteht daher aus $\langle hkl \rangle$ und $\langle h\bar{k}l \rangle$.

III. Dreiflächner

Dreiflächner können nur in Klassen mit einer Trigyre und fehlendem Symmetriezentrum auftreten. Die Trigyre ordnet die drei Flächen einander zu. Die Formen sind offen.

1. Gehen die Flächen der Trigyre parallel, schneiden sie sich also selbst in parallelen Schnittkanten, so heißt die Form trigonales

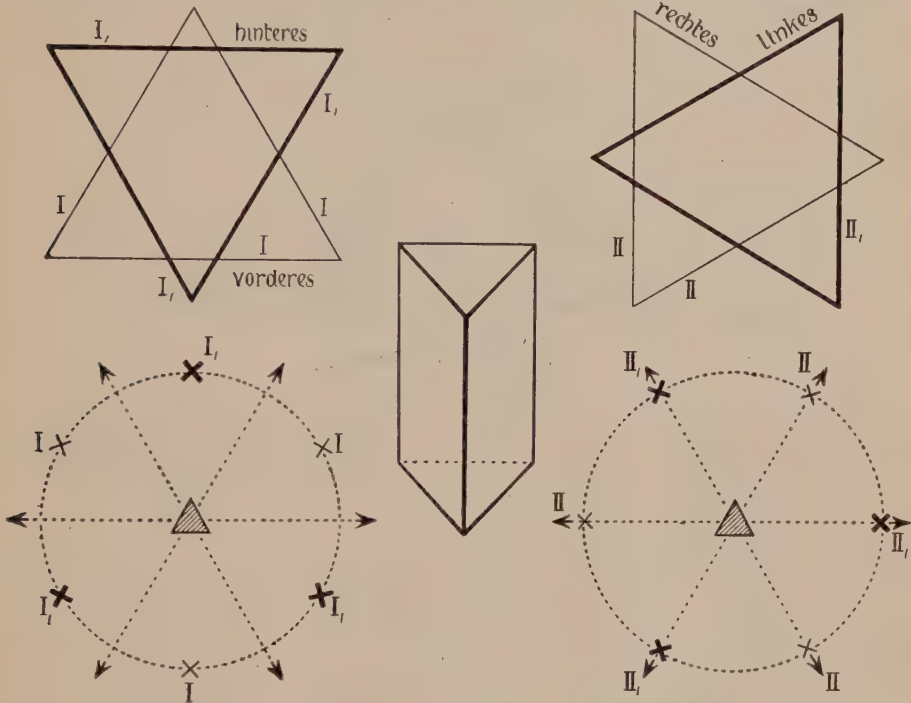


Fig. 160. Die trigonalen Prismen I. und II. Stellung.

I = erster, II = zweiter Stellung.

Prisma. Da die Trigyre immer c-Achse ist, stehen die Prismen vertikal. Die horizontale Schnittebene bildet ein gleichseitiges Dreieck.

In bezug auf die Stellung zu den horizontalen Koordinatenachsen unterscheidet man folgende Fälle:

Die in der Projektion (Fig. 160) durch die Punkte I bzw. I_1 dargestellten Flächen gehen je einer Horizontalachse parallel. Trigonale Prismen I. Stellung (auch I. Art genannt). Die Formen I und I_1 nennt man korrelat; sie besitzen, abgesehen von Vorzeichenwechsel und Vertauschung, die gleichen Indizes. Die Vertauschung darf sich natürlich nur auf an sich gleichwertige Achsen beziehen. Drehung von 180° um die gemeinsame Achse würde die eine Form in die andere überführen.

$I = (10\bar{1}0)$ heißt vorderes oder positives trigonales Prisma I. Stellung;

$I_1 = (01\bar{1}0)$ hinteres oder negatives trigonales Prisma I. Stellung.

Trigonale Prismen, deren Flächen auf je einer horizontalen Koordinatenachse senkrecht stehen, heißen Prismen II. Stellung. Zwei korrelate Formen sind zu unterscheiden. Statt „Stellung“ braucht man auch die Bezeichnung „Art“.

$\text{II} = (11\bar{2}0) = \text{rechtes oder positives Prisma II. Stellung;}$

$\text{II}_1 = (2\bar{1}10) = \text{linkes oder negatives Prisma II. Stellung.}$

Ist die Lage der Prismenflächen den horizontalen kristallographischen Achsen gegenüber eine beliebige, so heißt das trigonale Prisma III. Stellung, vier korrelate Formen treten auf. Es sind $\langle hki0 \rangle$ $\langle i\bar{k}h0 \rangle$ $\langle \bar{h}ki0 \rangle$ $\langle i\bar{k}h0 \rangle$. Die Formen werden durch die Beiworte vorn, hinten (bzw. +, -), rechts und links voneinander unterschieden. (Siehe Fig. 161.)

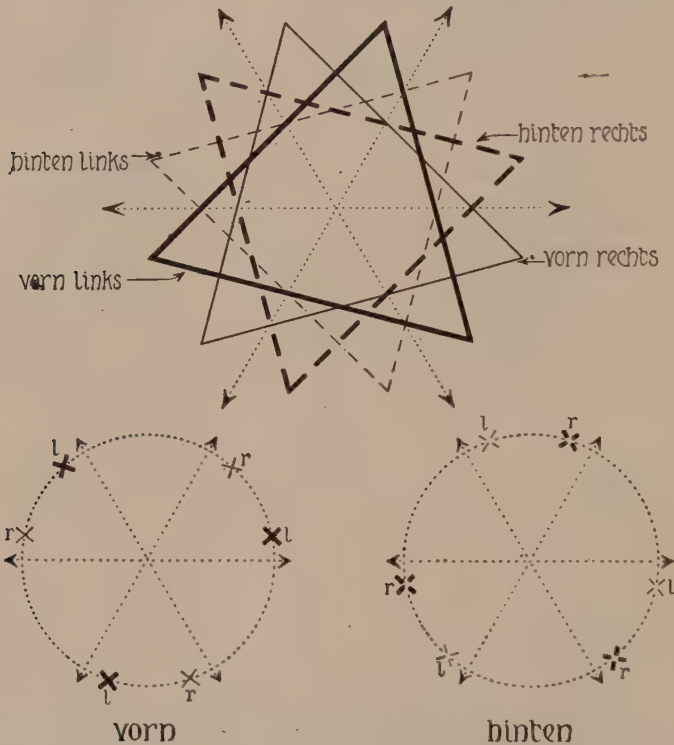


Fig. 161. Die vier korrelaten trigonalen Prismen III. Stellung.

In der trigonalen Tetartoedrie I. Art und der trigonal-paramorphen Klasse sind alle Formen aus der Zone der c-Achse trigonale Prismen. (I., II., III. Stellung.)

In der trigonal-hemimorphen und trigonal-holoedrischen Klasse finden sich trigonale Prismen I. Stellung, in der trigonal-enantiomorphen Klasse solche von II. Stellung

2. Ein trigyrischer Dreiflächner mit schief zur Trigyre stehenden Flächen bildet eine offene, veränderliche Form, die trigonale Pyramide genannt wird. Die Flächenwinkel an den drei Kanten sind einander gleich, der Querschnitt ist ein gleichseitiges Dreieck. In bezug auf die Lage dieses Dreiecks zu den horizontalen Achsen unterscheidet man I., II., III. Stellung, ferner positiv und negativ, beziehungsweise vorn und hinten, oder links und rechts usw., genau gleich wie bei den tri-

gonalen Prismen. Nur besitzt hier jede Form oben (mit $+$) eine korrelierte Form unten (mit $-$). (Fig. 162.)

Zur I. und II. Stellung gehören somit je 4, zur III. Stellung 8 Korrelatformen.

Alle schief zur c -Achse stehenden Flächen der trigonal-tetartoedrischen Klasse bilden trigonale Pyramiden (I., II., III. Stellung). Trigonale Pyramiden I. Stellung treten ferner noch in der trigonal-hemimorphen Klasse auf.

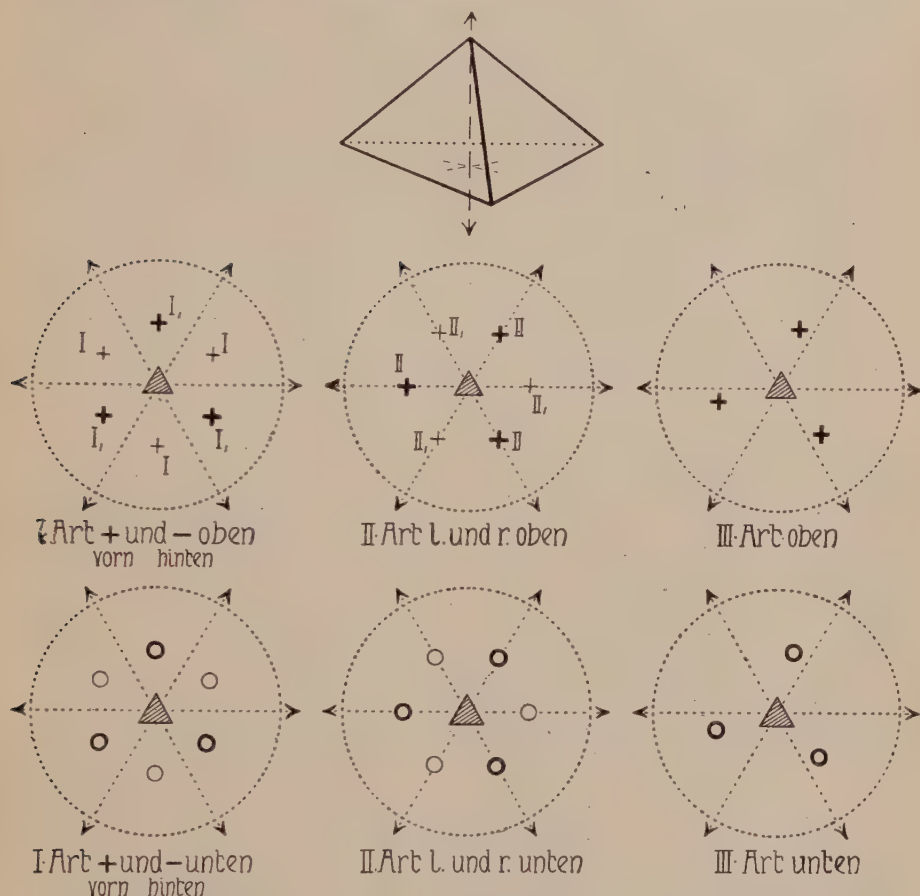


Fig. 162. Trigonale Pyramiden. I., II., III. Art, bzw. I., II., III. Stellung.

IV. Vierflächner

Die Vierflächner können sein:

1. Prismen (monokline, rhombische, tetragonale).
2. Pyramiden (rhombische, tetragonale).
3. Bisphenoide inkl. Tetraeder.

1. Prismen. Die hierher gehörigen Prismen sind Formen, deren vier gleichwertige Flächen alle einer Zone angehören, sich somit in parallelen Kanten schneiden. Je zwei Flächen sind einander parallel. Man unterscheidet monokline, rhombische und tetragonale Prismen.

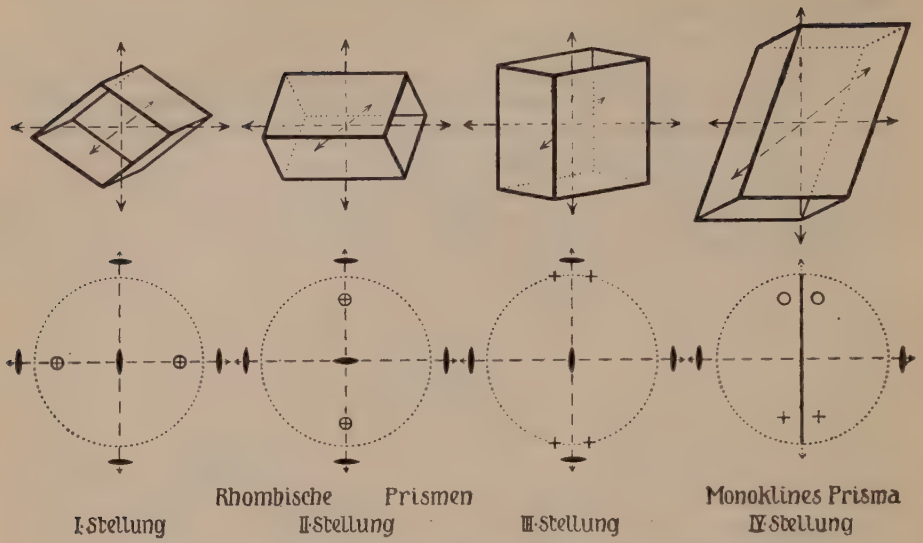


Fig. 163. Rhombische und monokline Prismen (nicht Korrelatformen!).

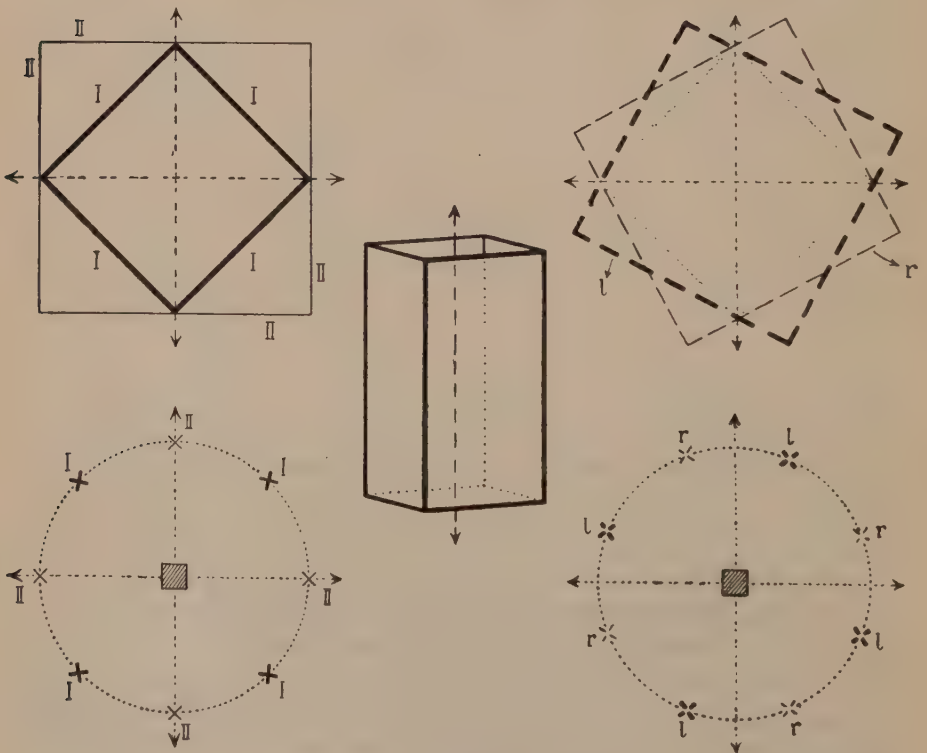


Fig. 164. Tetragonale Prismen.

An monoklinen und rhombischen Prismen können die Winkel veränderlich sein; der Querschnitt ist ein Rhombus. Je zwei benachbarte Flächenwinkel sind supplementär. Der Querschnitt der tetragonalen Prismen ist ein Quadrat, alle vier Flächenwinkel sind unveränderlich $= 90^\circ$.

Alle Formen außer (010) und den Flächen der b-Achsenzone (Pinakoide) treten in der monoklin-holoedrischen Klasse als monokline Prismen auf. Es gehören zusammen (hkl) $(h\bar{k}l)$ $(\bar{h}kl)$ $(\bar{h}\bar{k}l)$.

Monokline Prismen, die der a-Achse parallel gehen, nennt man I. Stellung. Prismen, die der c-Achse parallel gehen, III. Stellung. Von IV. Stellung sind Prismen, deren Einzelflächen alle drei Achsen schneiden¹⁾.

Rhombische Prismen (siehe Fig. 163) treten in allen rhombischen Klassen auf. Sie sind I., II., III. Stellung (parallel a-, b-, c-Achse) in der hemiedrischen und holoedrischen Klasse, nur von III. Stellung in der hemimorphen Klasse.

Alle tetragonalen Prismen (Fig. 164) sind in den Klassen des tetragonalen Kristallsystemes parallel der c-Achse. Hinsichtlich der Lage zu den horizontalen Achsen unterscheidet man drei Stellungen voneinander.

I. Stellung $\langle 110 \rangle = (110) (\bar{1}\bar{1}0) (\bar{1}10) =$ I in Fig. 164.

II. Stellung $\langle 100 \rangle = (100) (0\bar{1}0) (\bar{1}00) (010) =$ II in Fig. 164.

III. Stellung $\langle hk0 \rangle = (hk0) (h\bar{k}0) (\bar{k}h0) (\bar{k}\bar{h}0)$,

damit korrelat: $\langle kh0 \rangle = (kh0) (h\bar{k}0) (\bar{k}h0) (\bar{k}\bar{h}0)$.

Die beiden letzteren werden als rechts und links voneinander unterschieden. Tetragonale Prismen I. und II. Stellung treten in allen Klassen des tetragonalen Systemes auf. Tetragonale Prismen III. Stellung finden sich in den tetartoedrischen und in der paramorphen Klasse.

2. Pyramiden. Die Vierflächner-Pyramiden sind entweder rhombisch oder tetragonal. Als offene, veränderliche und einseitige Formen sind sie an eine polare Achse gebunden (Fig. 165).

Die Pyramidenflächen sind gegen eine Mittellinie gleich geneigt. Die Flächenwinkel an den Kanten der Pyramide sind im rhombischen System von zweierlei Art, im tetragonalen System sind alle einander gleich.

Rhombische Pyramiden treten als Formen $\langle hkl \rangle$ in der rhombisch-hemimorphen Klasse auf, man unterscheidet obere $\langle hkl \rangle$ - und untere $\langle h\bar{k}l \rangle$ -Pyramiden.

Die tetragonalen Pyramiden werden wie die tetragonalen Prismen nach den Stellungen eingeteilt, die noch in obere und untere korrelate zerfallen.

I. und II. Stellung treten in den Klassen der Tetartoedrie I. Art und der hemimorphen Hemiedrie auf. III. Stellung findet sich nur in der tetartoedrischen Klasse I. Art.

3. Bisphenoide. Bisphenoide (Doppelkeile) sind geschlossene Vierflächner. Sie sind, wie der Name sagt, aus zwei Sphenoiden ge-

¹⁾ Prismen II. Stellung würden der b-Achse parallel gehen, also senkrecht auf der Symmetrieebene stehen. Daher ist den Symmetrieforderungen genügt, wenn nur Fläche und parallele Gegenfläche (Symmetriezentrum) vorhanden sind. Es entstehen keine Prismen, sondern Pinakoide.

bildet, die um eine Richtung, welche senkrecht auf der Achse der Sphenoiden (siehe S. 140) steht, um 180° gedreht erscheinen (Fig. 166).

Keine zwei der vier Flächen sind einander parallel, Bisphenoiden können somit nur in Klassen ohne Symmetriezentrum auftreten. Die Winkel der rhombischen und tetragonalen Bisphenoiden sind veränderlich.

Bei den rhombischen Bisphenoiden sind je zwei gegenüberliegende Kanten gleich, sie stehen aber alle schief aufeinander. Rhombische Bisphenoiden treten in zwei korrelaten Formen in der rhombisch-hemiedrischen Klasse auf, und zwar als rechtes

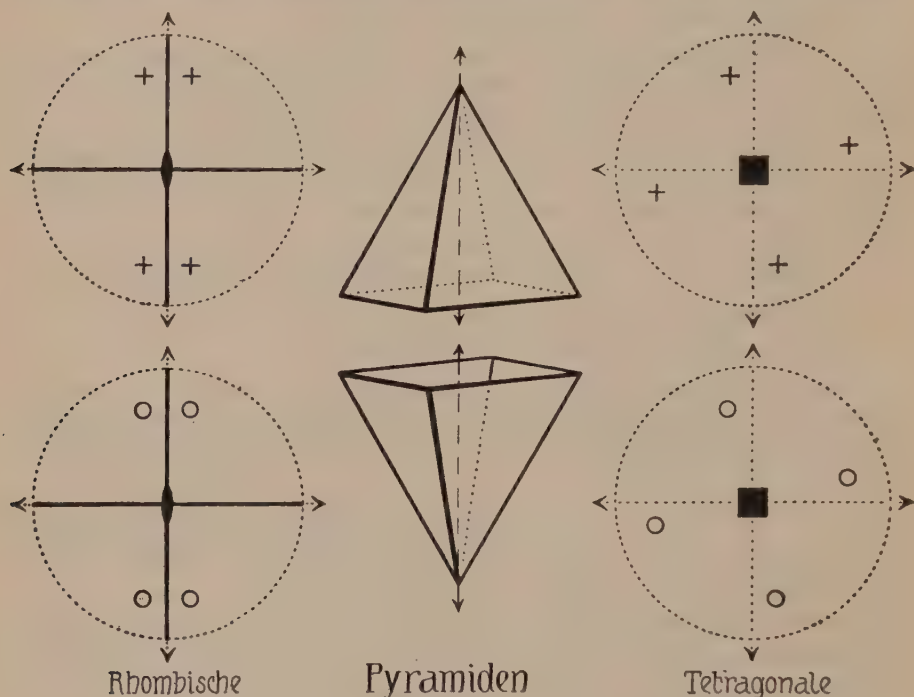


Fig. 165. Rhombische und tetragonale Pyramiden.

(oder +) Bisphenoid $\{hkl\} = (hkl) (\bar{h}\bar{k}l) (h\bar{k}\bar{l}) (\bar{h}kl)$ oder als linkes (oder —) Bisphenoid $\{h\bar{k}l\} = (h\bar{k}l) (\bar{h}kl) (hkl) (\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Die beiden Formen sind enantiomorph zueinander, das heißt, sie lassen sich auf keine Weise miteinander direkt zur Deckung bringen, sie sind aber spiegelbildlich zueinander (wie linke und rechte Hand).

Tetragonale Bisphenoiden sind Beispiele für die allgemeinste Flächenzusammengehörigkeit infolge der Deckoperationen einer Tetragyroide, finden sich also in Klassen II. Art. Die auf der Tetragyroide senkrecht stehenden Kanten kreuzen sich unter rechten Winkeln und sind gleich groß. Die übrigen vier Kanten sind unter sich gleich lang. Man unterscheidet tetragonale Bisphenoiden I., II. und III. Stellung analog, wie man tetragonale Prismen und Pyramiden unterscheidet.

$\{hhl\} = (hhl) (\bar{h}\bar{h}l) (h\bar{h}\bar{l}) (\bar{h}hl)$ ist + I. Stellung,

$\{h\bar{h}l\}$ dementsprechend — I. Stellung.

$\{h0l\} = (h0l) (\bar{h}0l) (0h\bar{l}) (0h\bar{l})$ ist + II. Stellung,

$\{h\bar{0}l\}$ dementsprechend — II. Stellung.

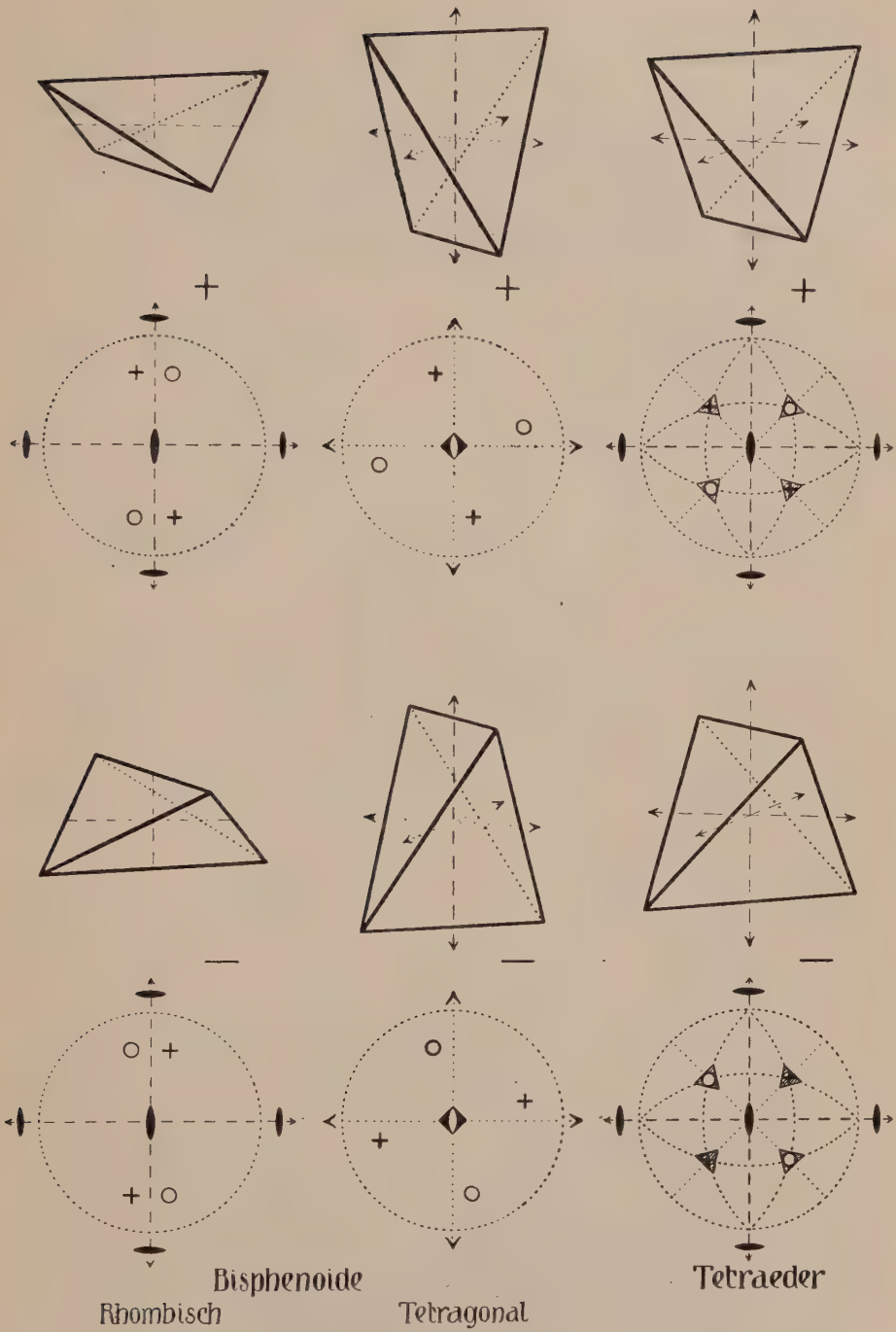


Fig. 166. Rhombische und tetragonale Bisphenoide. Tetraeder.

Die vier korrelierten Formen III. Stellung werden wieder als + rechts, + links, — rechts, — links voneinander unterschieden. Bisphenoide aller drei Stellungen findet man in der tetartoedrischen Klasse II. Art, Bisphenoide der I. Stellung in der Hemiedrie II. Art.

Das kubische Bisphenoid oder Tetraeder ist eine in ihren Winkelwerten eindeutig bestimmte Form mit gleichen, sich paarweise senkrecht kreuzenden Kanten und mit dem Winkel von $109^{\circ} 28' 16''$ zweier aneinanderstoßender Flächen. Es heißt + als Flächenform $\langle 111 \rangle = (111) (\bar{1}\bar{1}1) (\bar{1}1\bar{1}) (1\bar{1}\bar{1})$; negativ als $\langle 11\bar{1} \rangle = (11\bar{1}) (\bar{1}\bar{1}1) (\bar{1}1\bar{1}) (1\bar{1}\bar{1})$. Die Tetraeder treten in der hemimorph-hemiedrischen und in der tetartoedrischen Klasse des kubischen Systems auf.

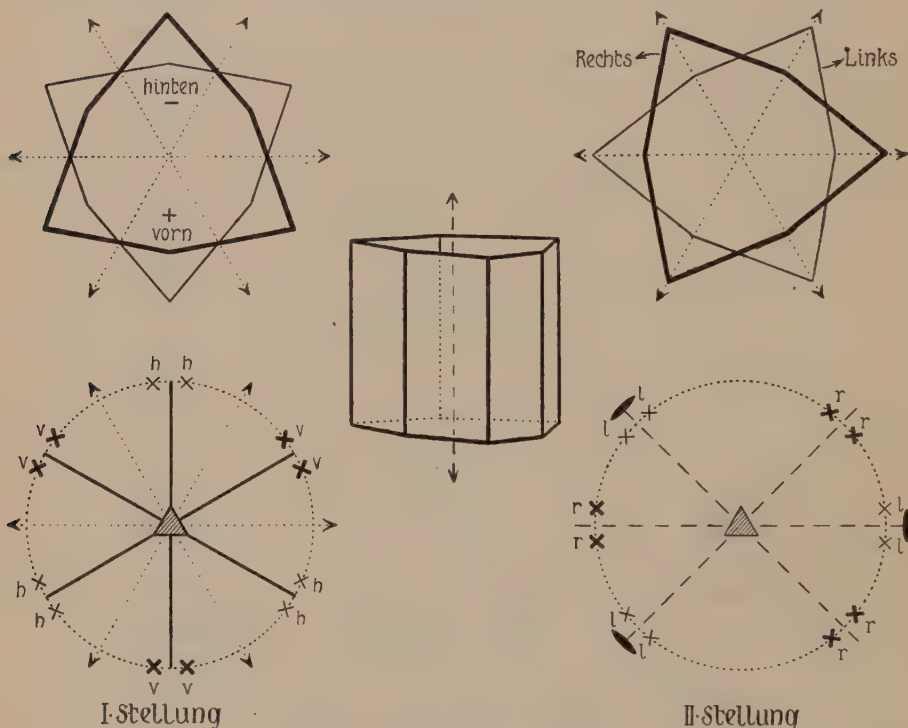


Fig. 167. Ditrigonale Prismen.

V. Sechsfächner

Sechsfächner können sein:

1. Prismen.
2. Pyramiden.
3. Bipyramiden.
4. Trapezoeder.
5. Rhomboeder (inklusive Würfel).

1. Prismen. Zweierlei hierher gehörige Prismen (offene Einzonnenformen) sind zu unterscheiden:

a) mit sogenanntem ditrigonalem Querschnitt (Fig. 167);

b) mit hexagonalem, regelmäßig sechsseitigem Querschnitt (Fig. 168).

Ditrigonale Prismen besitzen an den 6 Kanten zweierlei Flächenwinkel, die miteinander abwechseln. Hexagonale Prismen stellen den Sonderfall dar, daß alle 6 Flächenwinkel 120° (bzw. als Normalenwinkel 60°) sind. Die ersteren können nur in Klassen ohne Symmetriezentrum auftreten.

Ein ditrigonales Prisma scheint drei Spiegelebenen aufzuweisen. Verläuft eine von ihnen auf den Beschauer zu, so heißt das Prisma I. Stellung (trigonal-hemimorphe und -holoedrische Klasse), verläuft eine von ihnen links — rechts, so heißt es II. Stellung

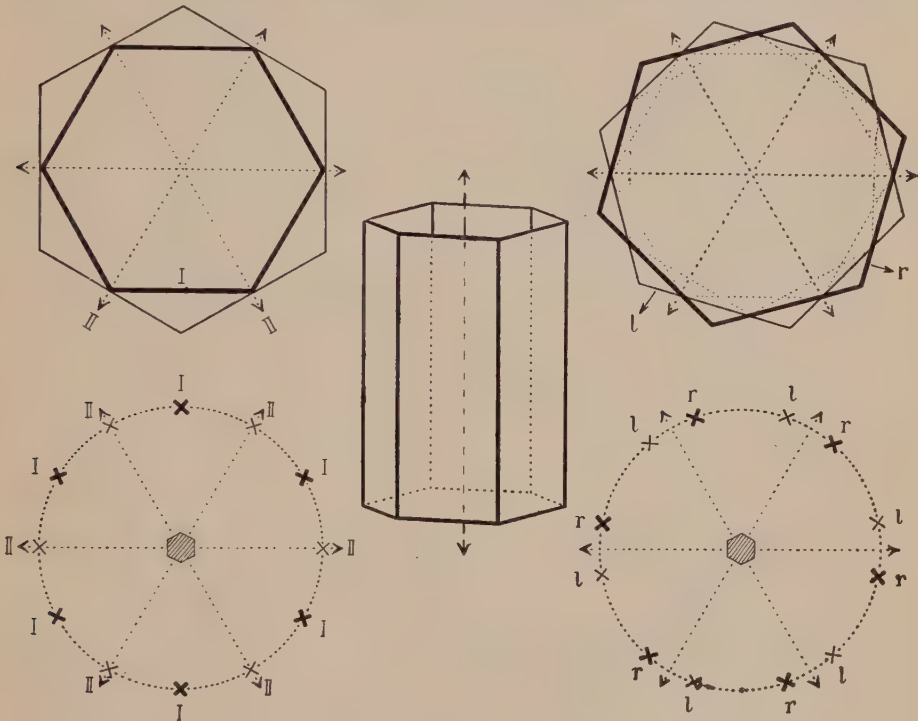


Fig. 168. Hexagonale Prismen.

(trigonal-enantiomorphe Klasse). Die korrelierten Formen I. Stellung werden als positiv und negativ, bzw. vorn und hinten, die der II. Stellung als rechts und links benannt (Fig. 167).

Das hexagonale Prisma kann in Rücksicht auf die a -Koordinatenachsen dreierlei Stellungen besitzen:

- I. Stellung. Jede Fläche geht einer Horizontalachse parallel $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.
- II. Stellung. Jede Fläche steht senkrecht auf einer Horizontalachse und geht einer Winkelhalbierenden parallel $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.
- III. Stellung. Die Fläche hat beliebige Lage zu den horizontalen kristallographischen Achsen. Zwei korrelierte Formen sind vorhanden: $\langle hki0 \rangle$ rechts, $\langle i\bar{k}h0 \rangle$ links (Fig. 168).

Hexagonale Prismen aller drei Stellungen treten in der hexagonal-paramorphen und in den beiden hexagonal-tetartoedrischen Klassen auf.

Hexagonale Prismen der I. und II. Stellung finden sich in allen Klassen des hexagonalen Systems, inklusive denen II. Art. Nur I. Art ist das hexagonale Prisma in der trigonal-enantiomorphen, nur II. Art in der trigonal-hemimorphen und -holoedrischen Klasse.

2. Pyramiden. (Fig. 169.) Dem Querschnitt nach unterscheidet man wieder ditrigonale und hexagonale Pyramiden. Die Pyramiden sind offene, einseitige Formen, die c-Achse muß daher polar sein.

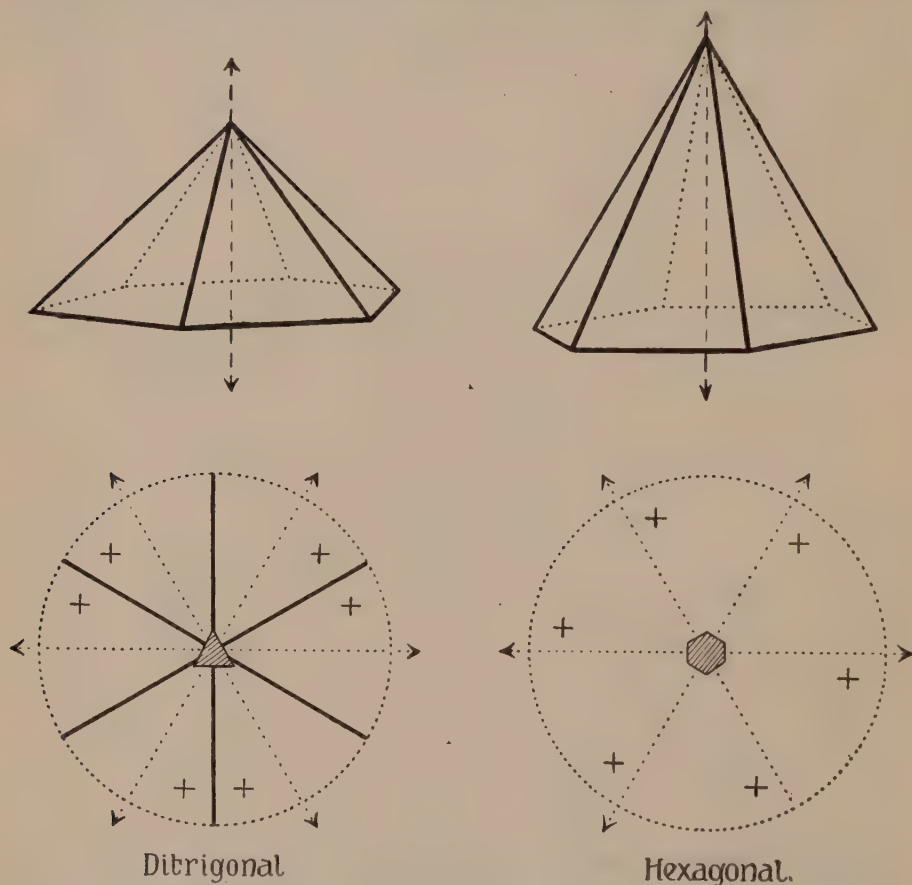


Fig. 169. Ditrignale und hexagonale Pyramiden.

Im übrigen werden die Stellungen genau gleich unterschieden wie bei den Prismen. Jeder oberen Form (+ l) läßt sich eine korrelierte untere (— l) zuordnen. Ditrignale Pyramiden I. Stellung sind der trigonal-hemimorphen Klasse eigen, hexagonale Pyramiden aller drei Stellungen der hexagonal-tetartoedrischen Klasse I. Art, nur der I. und II. Stellung der hexagonal-hemimorphen Klasse, allein der II. Stellung der trigonal-hemimorphen Klasse.

3. Bipyramiden. (Fig. 170.) Bipyramiden sind geschlossene Formen. Zwei Pyramiden stehen in bezug auf eine zur Mittellinie normale Ebene spiegelbildlich zueinander. Da die Mittellinie bei tri-

gonalen Bipyramiden stets senkrecht gestellt wird, schneiden je eine obere und untere (nun gleichwertige) Fläche einander in horizontalen Kanten. Hinsichtlich der Lage zum Achsenkreuz ergeben sich für die Horizontalschnitte genau die gleichen Stellungsverschiedenheiten wie bei den trigonalen Prismen. Auch ist die Zahl und Benennung der korrelierten Formen gleich.

Trigonale Bipyramiden aller drei Stellungen findet man in der trigonal-paramorphischen Klasse, die der I. Stellung treten in der trigonal-holoedrischen, die der

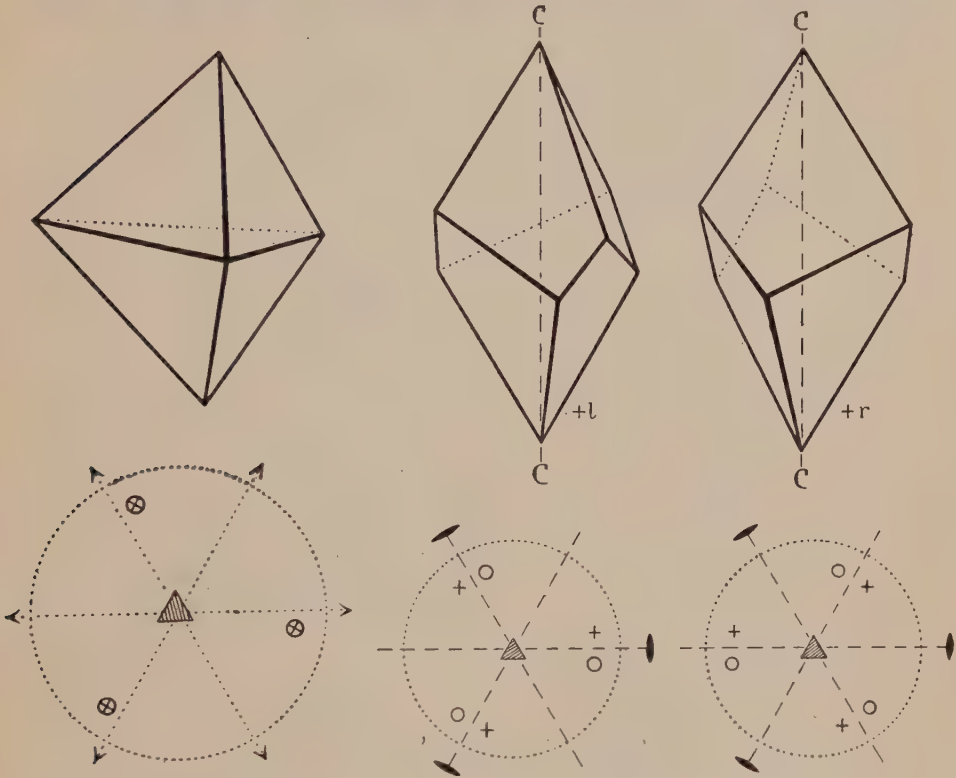


Fig. 170. Trigonale Bipyramide.

Fig. 171. Trigonale Trapezoeder.

II. Stellung in der trigonal-enantiomorphen Klasse auf. Da parallele Gegenflächen fehlen, können sie in Klassen mit Symmetriezentrum nicht vorkommen.

4. Trapezoeder. Auch alle Trapezoeder sind geschlossene Formen. Eine obere Pyramide und eine untere Pyramide sind vorhanden, aber im Gegensatz zu den Bipyramiden um einen (beliebigen)¹⁾ Winkel gegeneinander gedreht. Infolgedessen schneiden sich obere und untere Flächen nicht in horizontalen, sondern in auf- und absteigenden Kanten von zweierlei Länge.

¹⁾ Der Winkel, um den die eine Pyramide gegen die andere gedreht ist, sei $2w$. Es ist dann $\cos w : \cos (60 - w)$ eine rationale Zahl. Insofern ist wegen des Rationalitätsgesetzes der Winkel nicht ganz beliebig.

Als Sechsfächner tritt das trigonale Trapezoeder auf. Die oberen und unteren Flächen, je unter sich, sind durch die Trigyre gleichwertig. Eine obere Fläche wird in eine untere durch Drehung um eine horizontale Digyre übergeführt (Fig. 171). Man kann vier korrelate trigonale Trapezoeder unterscheiden. Je zwei können durch Drehung um 180° ineinander übergeführt werden und heißen dann beide rechts oder beide links. Die Zeichen $+$ und $-$ unterscheiden die beiden rechten oder die beiden linken voneinander. Jede rechte Form ist enantiomorph zu einer linken Form. Z. B. $\langle h\bar{k}i\bar{l} \rangle = +$ rechts; die vorderste obere Fläche liegt rechts vom Beschauer aus; $\langle i\bar{k}h\bar{l} \rangle = +$ links, die vordere obere Fläche liegt links vom Beschauer aus. Die trigonalen Trapezoeder treten als allgemeine Flächenformen in der trigonal-enantiomorphen Klasse auf.

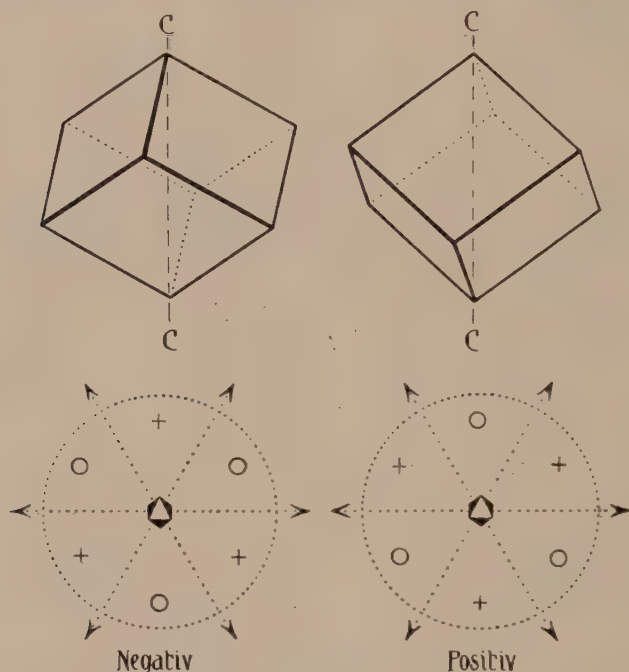


Fig. 172. Rhomboeder I. Stellung.

5. Rhomboeder. (Fig. 172.) Das Rhomboeder kann als Spezialfall des trigonalen Trapezoeders angeführt werden. Die unteren drei Flächen sind um 60° gegen die oberen gedreht. Die Flächen stehen somit gegen die Hauptachse so, daß sie durch die Deckoperationen einer Hexagyroide ineinander übergeführt werden. Das Rhomboeder hat daher auch Beziehungen zum tetragonalen Bisphenoid (tetragryroidische Gleichwertigkeit), es könnte als Trisphenoid bezeichnet werden. Doch sind jetzt je zwei Flächen einander parallel. Die gegen die Hauptachse verlaufenden Kanten heißen Polkanten oder Polarkanten, die auf- und absteigenden, unter sich gleichwertigen Kanten Lateralkanten, Seitenkanten oder Äquatorialkanten (siehe Seite 23). Die Flächenwinkel an

den Polkanten sind bei einem trigonalen Rhomboeder von den Flächenwinkeln an den Lateralkanten verschieden (siehe Seite 23).

Hinsichtlich der Stellung zu den kristallographischen Achsen ist die Unterscheidung analog wie bei den trigonalen Pyramiden oder trigonalen Prismen.

$\langle h0\bar{h}1 \rangle$ ist + I. Stellung. Oben kehrt das Rhomboeder dem Beschauer eine Fläche zu;

$\langle h0\bar{h}\bar{1} \rangle$ ist — I. Stellung. Oben kehrt das Rhomboeder dem Beschauer eine Kante zu;

$\langle hh2\bar{h}1 \rangle$ ist + II. Stellung. Eine Fläche rechts oben vorn;

$\langle hh2h\bar{1} \rangle$ ist — II. Stellung. Eine Fläche links oben vorn.

Die Rhomboeder III. Stellung können in vier korrelaten Formen auftreten, die als rechts und links, + und — bezeichnet werden.

Rhomboeder aller drei Stellungen sind der rhomboedrisch-paramorphen Klasse, bzw. hexagonal-tetartoedrischen Klasse II. Art eigen.

Rhomboeder I. Art treten in der trigonal-enantiomorphen und der rhomboedrisch-holoedrischen, bzw. hexagonal-hemiedrischen Klasse II. Art auf. Werden die Winkel an den Seiten- und Polkanten gleich 90° , so heißt das Rhomboeder: Würfel, Kubus oder Hexaeder (Fig. 173).

Es ist die Flächenform $\langle 100 \rangle$ in allen kubischen Klassen. Den Würfelkanten parallel gehen Digyren, Tetragyroiden oder Tetragyren, die nun Koordinatenachsen werden. Die Aufstellung ist daher eine andere als beim einfach trigonalen Rhomboeder, die vier Trigyren verlaufen in Richtung der Würfeldiagonalen.

VI. Achtfächner

Die Achtfächner können sein:

1. Prismen.
2. Pyramiden.
3. Bipyramiden.
4. Trapezoeder.
5. Skalenoeder.

1. Prisma. Das Achtfächnerprisma besitzt ditetragonalen Querschnitt mit zweierlei Flächenwinkeln (an abwechselnden Kanten). Ditetragonales Prisma (Fig. 174). Es ist die Form $\langle hk0 \rangle$ der tetragonal-holoedrischen, tetragonal-hemimorphen, tetragonal-enantiomorphen Klasse, sowie der tetragonal-hemiedrischen Klasse II. Art.

2. Die ditetragonale Pyramide hat den gleichen Querschnitt, die Flächen gehen lediglich der c-Achse nicht mehr parallel. Die Form

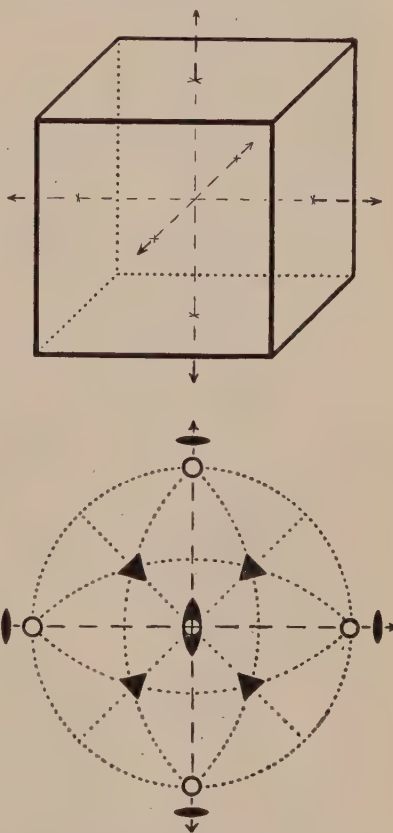


Fig. 173. Würfel.

$\langle hkl \rangle$ in der tetragonal-hemimorphen Klasse ist von dieser Gestalt (Fig. 174).

3. Die Bipyramiden (Fig. 175) zerfallen in:

- a) rhombische Bipyramiden,
- b) tetragonale Bipyramiden,
- c) kubische Bipyramide oder Oktaeder.

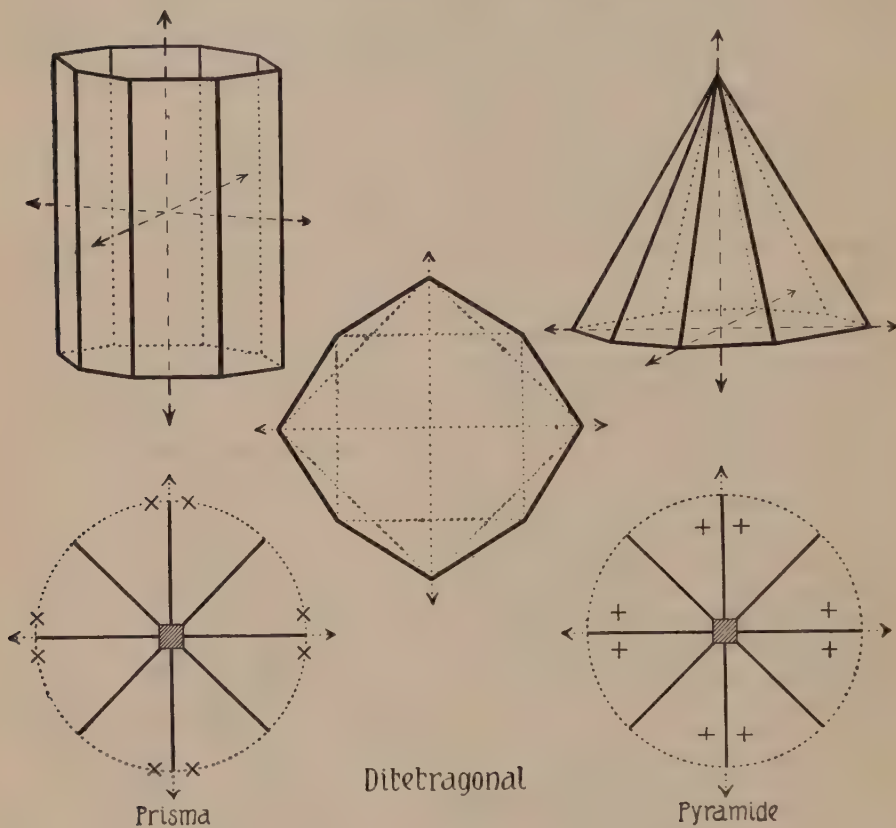


Fig. 174. Ditetragonales Prisma und Pyramide.

Für die ersteren ist der Querschnitt ein Rhombus, für die zweiten und die dritte ein Quadrat. Bei den rhombischen und tetragonalen Bipyramiden sind die Winkel an den Polkanten von denen an den Lateralkanten verschieden. Das Oktaeder besitzt nur einerlei Kanten, und die Winkel zwischen zwei an Kanten zusammenstoßenden Flächen sind konstant ($70^{\circ} 31' 44''$). Alle Polkantenwinkel sind bei tetragonalen Bipyramiden gleich, in rhombischen Bipyramiden müssen zweierlei unterschieden werden.

Die rhombische Bipyramide tritt als Form $\langle hkl \rangle$ in der rhombisch-holoedrischen Klasse auf.

Die tetragonalen Bipyramiden werden ihrer Stellung nach ebenso benannt wie die tetragonalen Pyramiden und Prismen. $\langle hhl \rangle$ ist I., $\langle h0l \rangle$ II. Stellung. Beide zusammen treten in der tetragonal-holoedrischen, -paramorphen und -enantiomorphen Klasse auf. Nur die Form in II. Stellung ist als Bipyramide in der hemiedrischen Klasse II. Art entwickelt. Ist eine Form $\langle hkl \rangle$ tetragonale Bipyramide, so gehört zu ihr eine korrelierte Form (rechts und links). Die tetragonal-paramorphe Klasse besitzt derartige Bipyramiden III. Stellung.

Das Oktaeder ist die Form $\langle 111 \rangle$ in der kubisch-holoedrischen, -paramorphen und -enantiomorphen Klasse.

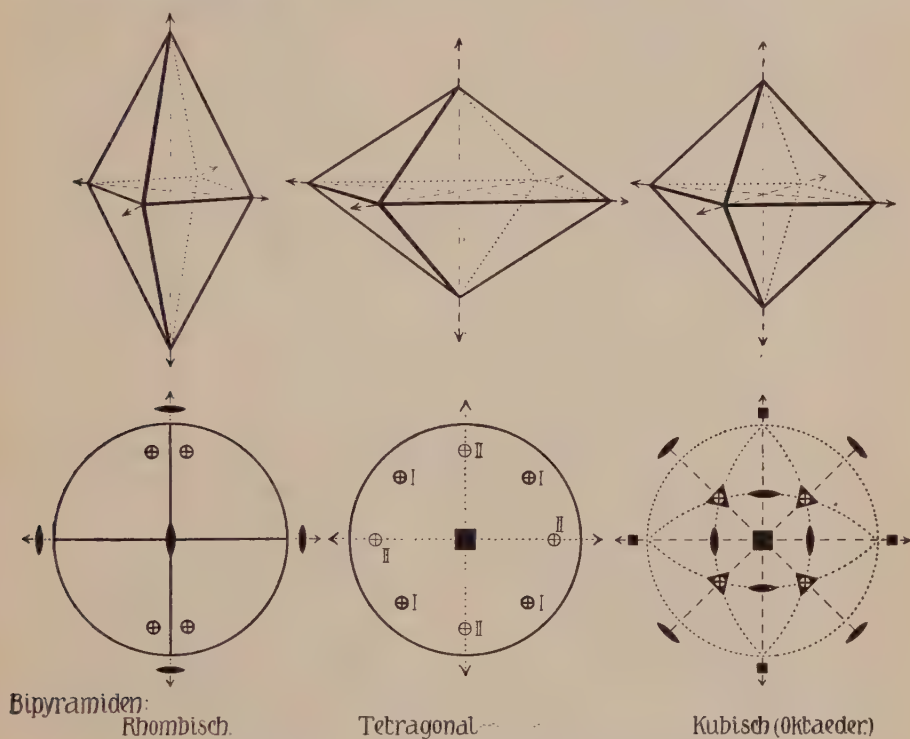


Fig. 175. Rhombische und tetragonale Bipyramiden. Oktaeder.

4. Das tetragonale Trapezoeder ist die Form einer Fläche $\langle hkl \rangle$ in der tetragonal-enantiomorphen Klasse (Fig. 176).

Eine obere und untere Pyramide sind um einen (beliebigen) Winkel gegeneinander gedreht. Man erkennt wieder die zweierlei auf- und absteigenden Lateralkanten, die für Trapezoeder charakteristisch sind. Ist $\langle hkl \rangle$ rechte Form, so ist $\langle h\bar{k}l \rangle$ linke Form, beide sind zueinander enantiomorph.

5. Skalenoeder. Skalenoeder sind ganz allgemein Flächenformen, bei denen ein nach oben geneigtes Flächenpaar mit einem nach unten geneigten abwechselt. Oberer und unterer Komplex sind um 90° bzw. 60° gegeneinander gedreht. Das als Achtfächner vorkommende

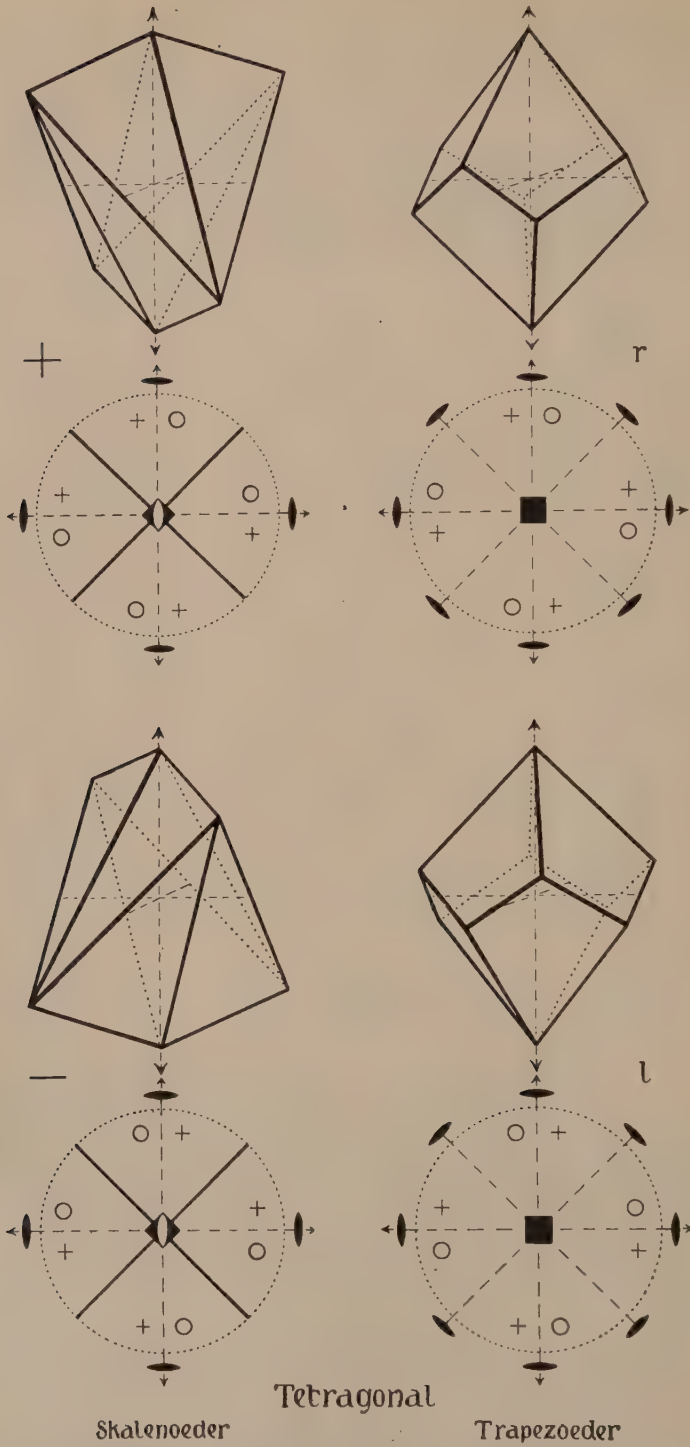


Fig. 176. Tetragonales Sklenoeder und Trapezoeder.

Skalenoeder wird tetragonales Skalenoeder oder didigonales Skalenoeder genannt (Fig. 176). Es tritt in der tetragonalen Hemiedrie II. Art als allgemeine Form auf.

$\langle hkl \rangle$ heißt $+$, $\langle hk\bar{l} \rangle$ —.

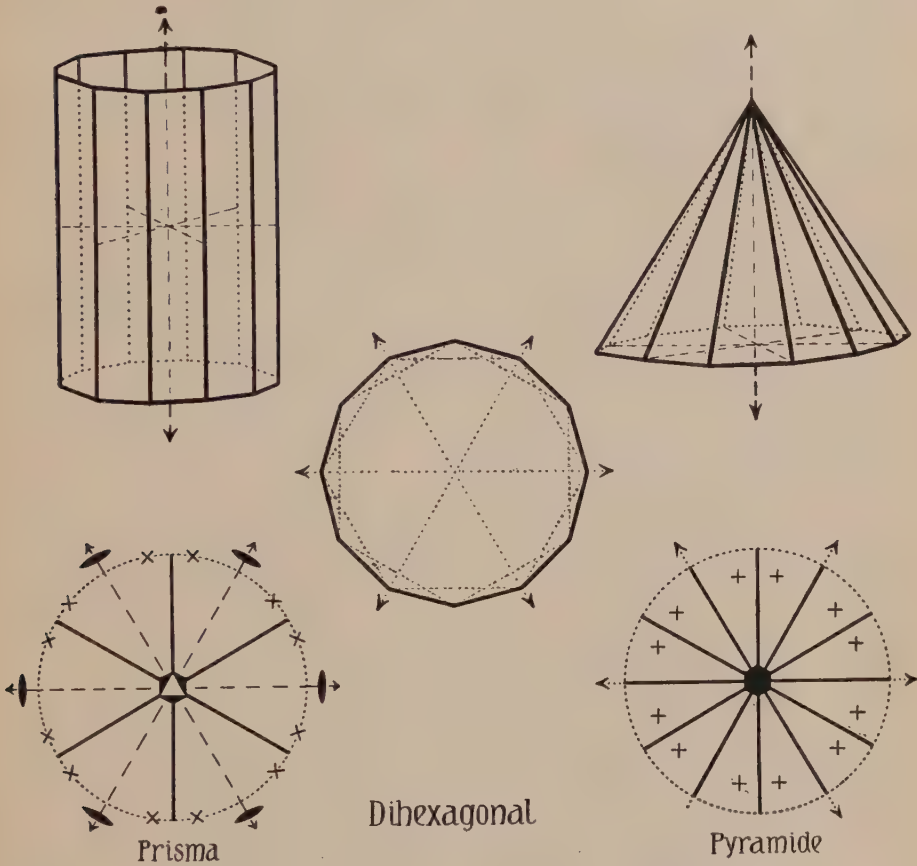


Fig. 177. Dihexagonales Prisma und Pyramide.

VII. Zwölfflächner

Sie zerfallen in:

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1. Prismen (dihexagonale) | } offene Formen. |
| 2. Pyramiden (dihexagonale) | |
| 3. Bipyramiden (hexagonale) | } geschlossene Formen. |
| 4. Trapezoeder (hexagonale) | |
| 5. Skalenoeder (hexagonale) | |
| 6. Kubische Dodekaeder | |

1. Das dihexagonale, hierher gehörige Prisma hat dihexagonalen Querschnitt mit zweierlei, abwechselnden Winkeln (Fig. 177).

Es ist die Flächenform $(hk\bar{l}0)$ in der hexagonal-holoedrischen, enantiomorphen und hemimorphen Klasse, sowie in der hexagonal-hemiedrischen Klasse II. Art (rhomboedrische Holoedrie).

2. Gleichen Querschnitt besitzt die dihexagonale Pyramide, die als Form $(hk\bar{l}l)$ in der hexagonal-hemimorphen Klasse auftritt (Fig. 177).

3. Der Querschnitt der hierher gehörigen hexagonalen Bipyramide ist ein regelmäßiges Sechseck. Nach der Lage dieses Querschnitts wird wie beim hexagonalen Prisma eine I. Stellung von einer II. und III. Stellung unterschieden.

Die Form $(h0\bar{h}l)$ bildet in der hexagonal-holoedrischen, -paramorphen und -enantiomorphen Klasse eine hexagonale Bipyramide I. Stellung. In den gleichen Klassen ist $(hh\bar{2}hl)$ eine hexagonale Bipyramide II. Stellung. Allein tritt letztere in der trigonal-holoedrischen und rhomboedrisch-holoedrischen (hexagonal-hemiedrischen Klasse II. Art) Klasse auf. Die rechten und linken Formen von hexagonalen Bipyramiden III. Stellung findet man nur in der hexagonal-paramorphen Klasse.

Zwölfflächner sind auch die positiven und negativen ditrigo-nalen Bipyramiden mit ditrigo-nalem Querschnitt. Sie bilden die allgemeinste Flächenform der trigonalen Holoedrie.

4. Das hexagonale Trapezoeder mit den allgemeinen, schon mehrfach erwähnten Eigenschaften eines Trapezoeders, ist die zu einer Fläche $(hk\bar{l}l)$ gehörige Form in der hexagonal-enantiomorphen Klasse. Ist $\langle hk\bar{l}l \rangle$ die Rechtsform, so stellt $\langle i\bar{k}hl \rangle$ die Linksform dar, z. B. $\langle 21\bar{3}1 \rangle$ rechts; $\langle 3\bar{1}21 \rangle$ links (Fig. 178). Beide Formen stehen im Verhältnis der Enantiomorphie zueinander.

5. Das hexagonale (ditrigo-nale) Skalenoeder (über Skalenoeder siehe Seite 155, Nr. 5) ist die allgemeinste Flächenform der hexagonal-hemiedrischen Klasse II. Art (rhomboedrisch-holoedrischen Klasse). $\langle 21\bar{3}1 \rangle$ wäre ein $+$, $\langle 21\bar{3}\bar{1} \rangle$ ein negatives Skalenoeder (Fig. 178).

6. Kubische Dodekaeder (Fig. 179 und Fig. 181).

a) (110) bildet in allen Klassen des kubischen Kristallsystemes für sich einen von Rhomben begrenzten Zwölfflächner, das Rhombendodekaeder (Fig. 181). Die Winkel können aus der stereographischen Projektion abgelesen werden. Sie sind über eine Kante gemessen 120° (Normalenwinkel 60°), über eine Ecke 90° .

b) Jede Fläche des Deltoiddodekaeders ist von Deltoiden, also Vierecken mit zweierlei Kanten, umgrenzt. An den zweierlei Kanten sind die Flächenwinkel verschieden. Das Deltoiddodekaeder ist ein Tetraeder mit aufgesetzten drei Flächen, die aber die ursprünglichen Tetraederkanten brechen. Wie bei den Tetraedern werden $+$ und negative Formen unterschieden. Ist beispielsweise $\langle 221 \rangle$ $+$, so ist $\langle 2\bar{2}\bar{1} \rangle$ $-$. Die Formen $\langle hhl \rangle$ und $\langle h\bar{h}\bar{l} \rangle$ der kubisch-hemimorphen, und kubisch-tetartoedrischen Klasse sind Deltoiddodekaeder, wenn $h > 1$.

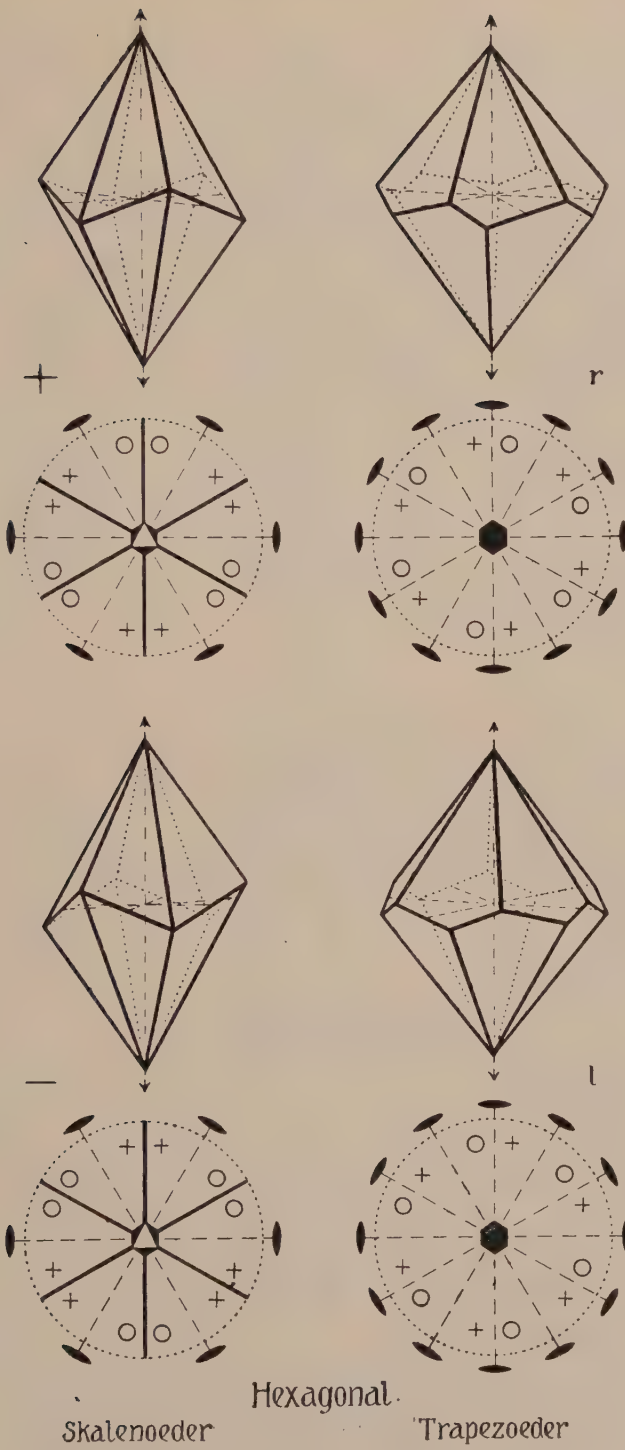


Fig. 178 Hexagonales Skalenoeder und Trapezoeder.

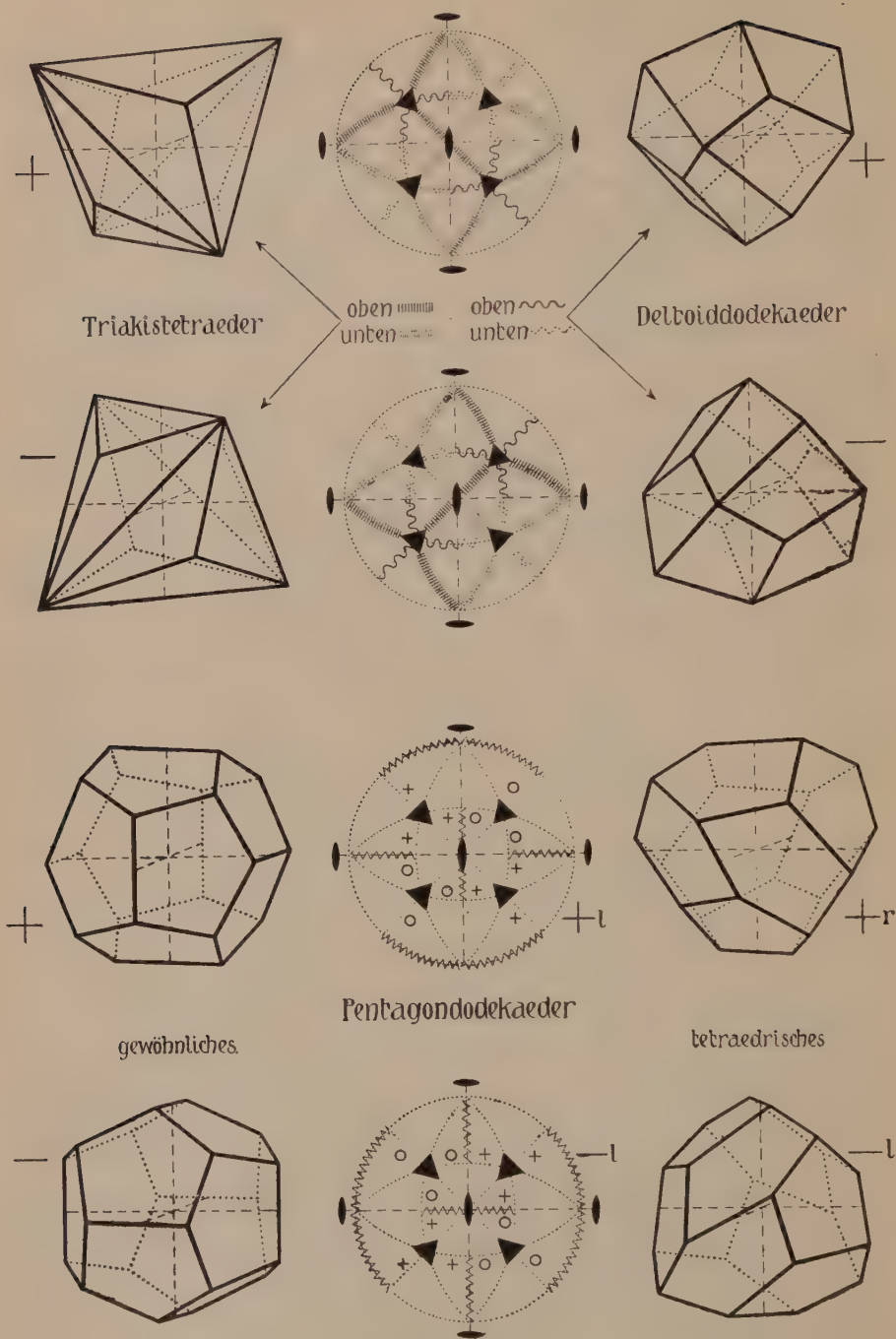


Fig. 179. Kubische Dodekaeder. (Ohne Rhombendodekaeder.)

c) Das Triakistetraeder ist ein Tetraeder mit aufgesetzter trigonaler Pyramide. Von den Tetraederkanten sind die Pyramidenkanten zu unterscheiden. $+$ - und $-$ -Form werden wie bei dem Tetraeder benannt. $\langle hll \rangle$ und $\langle h\bar{l}\bar{l} \rangle$ sind in den beiden Klassen, wo die Deltoiddodekaeder auftreten, Triakistetraeder. Beispielsweise $\langle 211 \rangle +$, $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle -$.

d) Die Pentagondodekaeder sind von Pentagonen begrenzt, die beim gewöhnlichen Pentagondodekaeder monosymmetrische, bei dem tetraedrischen Pentagondodekaeder asymmetrische Umgrenzung besitzen.

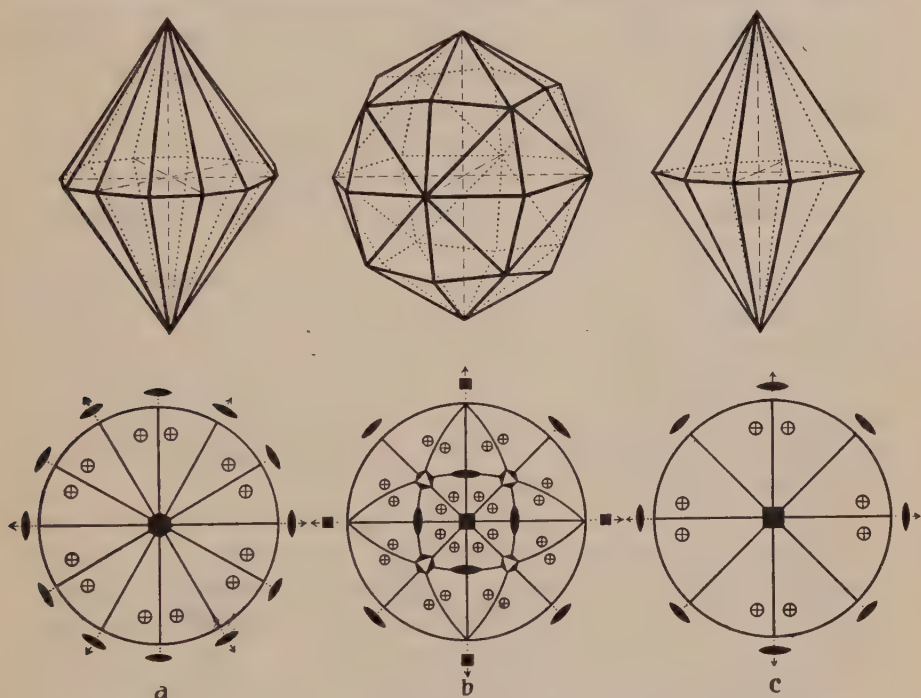


Fig. 180. a = Dihexagonale Bipyramide. b = Hexakisoktaeder.
c = Ditetragonale Bipyramide.

Das erstere ist die Form $\langle hk0 \rangle$, bzw. $\langle kh0 \rangle$ der paramorphen und tetartoedrischen kubischen Klasse. Die positive Form, z. B. $\langle 210 \rangle$, besitzt vorn eine vertikale, die negative Form, z. B. $\langle 120 \rangle$, hingegen eine horizontale Kante.

Das tetraedrische Pentagondodekaeder ist allgemeinste Flächenform der kubisch-tetartoedrischen Klasse.

Ist $\langle 321 \rangle + r$, so ist $\langle 321 \rangle - l$. Dazu gehören eine $-r$ - und eine $+l$ -Form. Linke und rechte Formen stehen im Verhältnis der Enantiomorphie zueinander.

VIII. Sechszehnflächner

Der einzige Sechszehnflächner ist die ditetragonale Bipyramide, bestehend aus einer oberen und einer damit gleichwertigen, spiegelbildlich zu ihr stehenden, unteren ditetragonalen Pyramide (Fig. 180 c). $\langle hkl \rangle$ in der tetragonal-holoedrischen Klasse ist von dieser Gestalt.

IX. Vierundzwanzigflächner

Es sind dies:

1. Die dihexagonale Bipyramide;
 2. die kubischen Vierundzwanzigflächner (Ikositetraeder).
1. Die dihexagonale Bipyramide von der Gestalt der Fig. 180a ist allgemeinste Flächenform $\langle h\bar{k}l \rangle$ in der hexagonal-holoedrischen Klasse.
 2. Es gibt sechs kubische Vierundzwanzigflächner.
 - a) Das Tetrakishexaeder (Pyramidenwürfel) ist die Form $\langle hk0 \rangle$ der kubisch-holoedrischen, -hemimorphen und -enantiomorphen Klasse. Auf den Würfelflächen sind tetragonale Pyramiden aufgesetzt, zweierlei Kanten sind somit vorhanden (Fig. 181).
 - b) Das Triakisoktaeder oder Pyramidenoktaeder tritt als Form $\langle hhl \rangle$, z. B. $\langle 221 \rangle$, in der kubisch-holoedrischen, -paramorphen und -enantiomorphen Klasse auf. Auf die Oktaederflächen sind trigonale Pyramiden aufgesetzt (Fig. 181).
 - c) Das Deltoid-Ikositetraeder ist von Deltoiden umgrenzt. Die Oktaederkanten sind gebrochen (Fig. 181). $\langle hkk \rangle$, z. B. $\langle 211 \rangle$, der gleichen Klassen, die Triakisoktaeder besitzen.
 - d) Die allgemeinste Form der kubisch-paramorphen Klasse ist ein sogenanntes Dyakisdodekaeder (s. Fig. 181) mit dreierlei Kanten. Geht eine kurze Kante vorn aufwärts, so heißt es $+$, geht eine lange Kante vorn aufwärts $-$. $\langle 321 \rangle$ wäre $+$.
 - e) Die Flächenform allgemeinsten Lage (in ebenfalls zwei korrelierten Gliedern) der kubisch-hemimorphen Klasse ist das Hexakis-tetraeder. Man erkennt daran noch die nun allerdings gebrochenen Tetraederkanten, auf jeder Tetraederfläche sind sechs Flächen aufgesetzt. $+$ und $-$ wie bei den Tetraedern (Fig. 181).
 - f) Die allgemeinste Form der kubisch-enantiomorphen Klasse ist das Pentagon-Ikositetraeder, Plagieder oder Gyroeder. Jede Fläche ist von fünf ungleichen Kanten umgrenzt. $\langle 321 \rangle$ würde am besten als rechts, $\langle 3\bar{2}1 \rangle$ als links bezeichnet, doch herrscht diesbezüglich keine Übereinstimmung. Rechte und linke Pentagonikositetraeder sind enantiomorph zueinander (Fig. 181).

X. Achtundvierzigflächner

Der einzige Achtundvierzigflächner ist das Hexakisoktaeder, es ist die Form $\langle hkl \rangle$ der kubisch-holoedrischen Klasse. Hier sind also 48 Richtungen einander gleichwertig. An einem Hexakisoktaeder können dreierlei Kanten unterschieden werden, es sind die ungleichen Seiten der von Dreiecken begrenzten Flächen. Ihnen entsprechen dreierlei Flächenwinkel. Jede Fläche hat ihre parallele Gegenfläche (Fig. 180b).

Überblicken wir die Zusammenstellungen, so erkennen wir eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, die besonders beim Vergleich des trigonalen, hexagonalen und tetragonalen Kristallsystemes übersichtlich zutage treten.

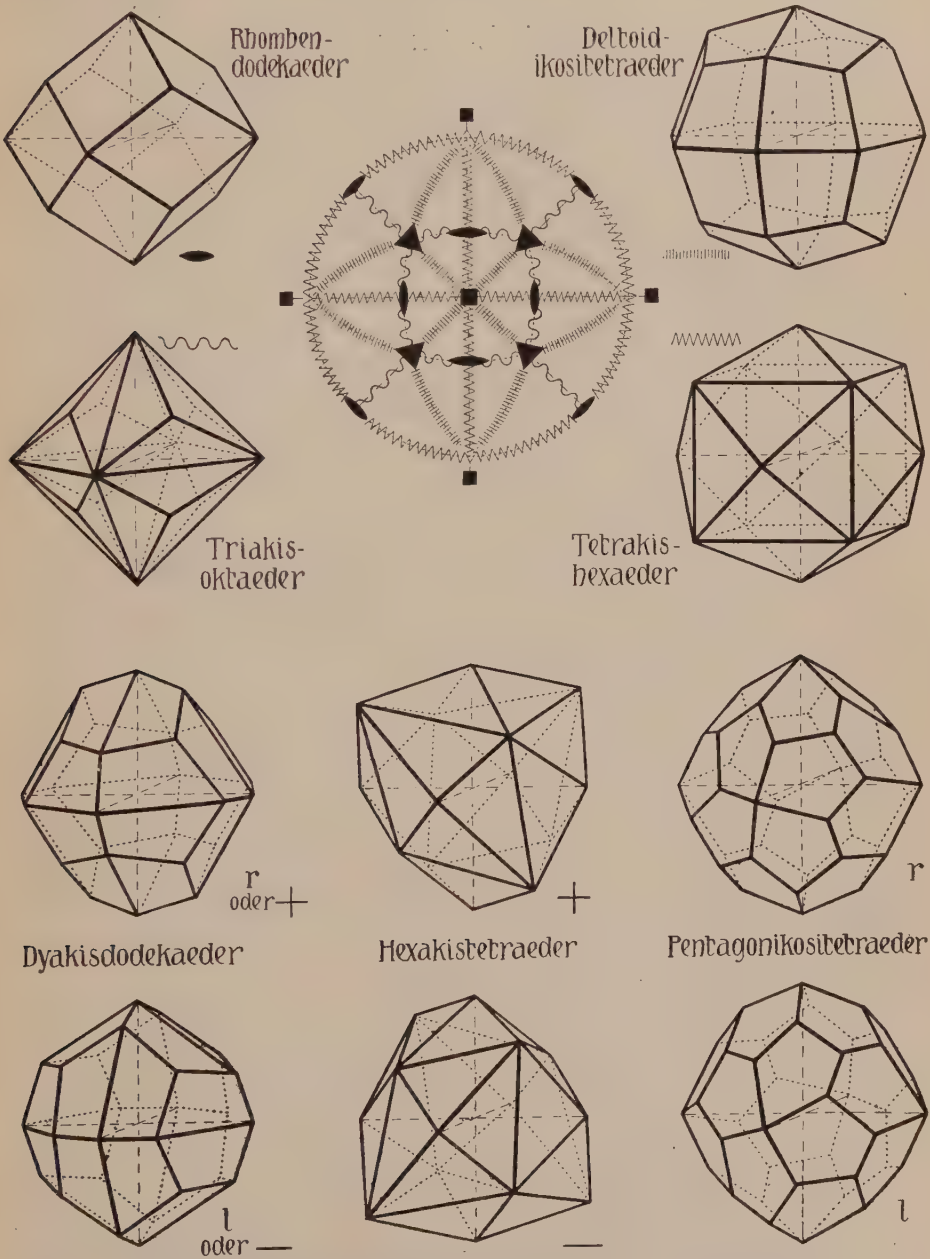


Fig. 181. Rhombendodekaeder und kubische Vierundzwanzigflächner.

Alle tetartoedrischen Klassen I. Art dieser drei Systeme besitzen Pedien und einfache (trigonale, hexagonale oder tetragonale) Pyramiden und Prismen aller drei Stellungen. Alle paramorphen Klassen der drei Systeme haben neben einem Pinakoid einfache (trigonale, hexagonale oder tetragonale) Prismen und Bipyramiden aller drei Stellungen.

In den drei hemimorphen Klassen dieser Systeme treten die di-Querschnitte bereits auf (ditrigoal, dihexagonal, ditetragonal). Bipyramiden fehlen aber, die Basis zerfällt in zwei Pedien.

In den enantiomorphen Klassen besitzt die allgemeinste Form die Gestalt von Trapezoedern. Zwei korrele, nur enantiomorph sich verhaltende Trapezoeder sind jeweilen ableitbar.

In den holoedrischen Klassen der drei Systeme treten als allgemeinste Formen die di-Bipyramiden auf. Daneben finden sich einfache Bipyramiden und Prismen, di-Prismen und ein Pinakoid.

Die beiden Tetartoedrien II. Art weisen Bi- beziehungsweise Trisphenoide (Rhomboider) aller drei Stellungen auf, währenddem den Hemiedrien II. Art derartige Gestalten von nur einer Stellung zukommen. Dafür sind sie durch die Skalenoeder charakterisiert usw.

Jede allgemeinste (auf keinem Symmetrieelement senkrecht stehende) Form tritt als solche jeweilen nur in einer Klasse auf. Es ist das selbstverständlich. Sie entsteht aus einer Fläche durch Einwirkung aller Symmetrieelemente, diese aber sind in ihrer Kombination für jede Klasse verschieden. Diese allgemeinste Form ist daher auch zur Charakterisierung der Kristallklassen geeignet. In der Tat hat *P. v. Groth* nach diesen Formen die einzelnen Klassen benannt. Man findet die Bezeichnungen in der Tabelle 11.

In den drei Systemen Trigonal, Hexagonal und Tetragonal werden alle tetartoedrischen Klassen I. Art einfache pyramidale, alle paramorphen einfache bipyramidale, alle hemimorphen di-pyramidale, alle enantiomorphen trapezoedrische, alle holoedrischen di-bipyramidale Klassen. Die tetartoedrischen Klassen II. Art heißen bisphenoidisch oder rhomboedrisch, die hemiedrischen Klassen II. Art skalenoedrisch.

Im übrigen können Formen mit dem gleichen Aussehen in mehreren Kristallklassen auftreten. Sie sind, wie man sagt, vieldeutig. Ein Kristall, der von einer einzigen, geschlossenen, vieldeutigen Form oder von einer Kombination in gleichen Klassen vieldeutiger Formen begrenzt ist, kann seiner äußeren Erscheinung nach nicht eindeutig einer Klasse zugeordnet werden. Ist er beispielsweise von sechs gleichwertigen Flächen umgrenzt, die ein Hexaeder (Würfel) bilden, so wissen wir nur, daß er ins kubische Kristallsystem gehört. In allen fünf Klassen dieses Systems kann der Würfel Flächenform sein.

Das hat folgende Ursachen. Es können die Flächen einer Form in einer bestimmten Klasse auf Symmetrieelementen senkrecht stehen, die einer anderen Klasse fehlen. Im ersteren Falle werden die Flächen durch die auf ihnen senkrecht stehenden Symmetrieelemente (die der Flächennormale parallel gehenden Symmetrieelemente) in sich selbst übergeführt. Fallen die zugehörigen Deckoperationen weg, so verringert sich die Zahl der gleichwertigen Flächen nicht. Tritt eine einzige Form, der mehrere Stellungen, ferner $+$ - und $-$ -Lagen zukommen können, für sich allein auf, so ist es natürlich a priori unmöglich, ihre richtige Beziehung zum Koordinatenkreuz anzugeben.

Tabelle 11. Die Benennung der 32 Kristallklassen

Gewöhnliche Bezeichnung (Französische Schule, Schoenflies)	Grothsche Klassenbezeichnung
C ₁ triklin hemiedrisch C _i triklin holoeidrisch	Asymmetrische oder pediale Klasse Pinakoidale Klasse
C ₂ monoklin hemiedrisch C ₂ monoklin hemimorph C _{2h} monoklin holoeidrisch	Domatische Klasse Sphenoidische Klasse Prismatische Klasse
C _{2v} rhombisch hemimorph V rhombisch hemiedrisch V _h rhombisch holoeidrisch	Rhombisch pyramidale Klasse Rhombisch bisphenoidische Klasse Rhombisch bipyramidale Klasse
C ₃ rhomboedrisch tetartoedrisch C _{3i} rhomb. paramorph (hex. tetart. II. Art) C _{3v} rhomboedrisch hemimorph D ₃ rhomboedrisch enantiomorph D _{3d} rhomb. holoeidrisch (hex. hem. II. Art) C _{3h} hexagonal tetartoedrisch mit trig. Achse (Trigonal paramorph) D _{3h} hexagonal hemiedrisch mit trig. Achse (Trigonal holoeidrisch)	Trigonal pyramidale Klasse Rhomboedrische Klasse Ditrigonal pyramidale Klasse Trigonal trapezoedrische Klasse Ditrigonal skalenoedrische Klasse Trigonal bipyramidale Klasse Ditrigonal bipyramidale Klasse
C ₆ hexagonal tetartoedrisch C _{6h} hexagonal paramorph C _{6v} hexagonal hemimorph D ₆ hexagonal enantiomorph D _{6h} hexagonal holoeidrisch	Hexagonal pyramidale Klasse Hexagonal bipyramidale Klasse Dihexagonal pyramidale Klasse Hexagonal trapezoedrische Klasse Dihexagonal bipyramidale Klasse
C ₄ tetragonal tetartoedrisch C _{4h} tetragonal paramorph C _{4v} tetragonal hemimorph D ₄ tetragonal enantiomorph D _{4h} tetragonal holoeidrisch S ₄ tetragonal tetartoedrisch II. Art V _d tetragonal hemiedrisch II. Art (sphenoidisch)	Tetragonal pyramidale Klasse Tetragonal bipyramidale Klasse Ditetragonal pyramidale Klasse Tetragonal trapezoedrische Klasse Ditetragonal bipyramidale Klasse Tetragonal bisphenoidische Klasse Tetragonal skalenoedrische Klasse (didigonal)
T kubisch tetartoedrisch T _h kubisch paramorph T _d kubisch hemimorph O kubisch enantiomorph O _h kubisch holoeidrisch	Tetraedrisch - pentagondodekaedrische Klasse Dyakisdodekaedrische Klasse Hexakistetraedrische Klasse Pentagonikositetraedrische Klasse Hexakisoktaedrische Klasse

Die vieldeutigen Formen unterscheiden sich somit nur voneinander durch die Art und Zahl der auf ihnen senkrecht stehenden Symmetrieelemente und die Stellung zum Koordinatenkreuz. Die auf einer Fläche senkrecht stehenden Symmetrieelemente bedingen die sogenannte Flächensymmetrie. Bei der Deutung von Kristallformen müssen daher immer zwei Momente gleichmäßig berücksichtigt werden:

1. die scheinbare, maximale Symmetrie der äußeren Form;
2. die einzelnen Flächensymmetrien und ihre gegenseitigen Beziehungen.

Eine andere Überlegung zeigt uns die Wichtigkeit dieses zweiten Umstandes. Wir wissen, daß jede Holoedrie eines Systemes alle Symmetrieelemente, die nur teilweise in den zugehörigen Hemiedrien und Tetartoedrien vorkommen, gleichzeitig besitzt. Wir können daher innerhalb eines Systemes von den Formen der Holoedrie ausgehen und die Formen der Hemiedrien und Tetartoedrien daraus ableiten, indem wir uns die dort nicht vorhandenen Symmetrieelemente weggefallen denken. Die auf diesen verloren gegangenen Symmetrieelementen ursprünglich senkrecht stehenden Flächenformen bleiben äußerlich unverändert, die anderen lösen sich in zwei (Hemiedrie) oder vier (Tetartoedrie) nicht mehr gleichwertige korrelierte Formen auf¹⁾. Die korrelierten, besonders die $+$ - und $-$ -Formen, können aber auch an einem Kristall gleichzeitig (und zwar sogar nahezu im Gleichgewicht) entwickelt sein. Die oberflächliche Betrachtung würde dann schließen, es liege eine holoedrische Form vor. Es wird daher notwendig sein, Mittel kennen zu lernen, die zu unterscheiden gestatten, ob zwei Flächen wirklich gleichwertig oder ob sie ungleichwertig sind und wie ihre Flächensymmetrien sich zueinander verhalten.

Die maximale Symmetrie der äußeren Gestalt wird durch Winkelmessungen, also rein geometrisch, erschlossen. Zur Bestimmung der Flächensymmetrien dienen vorwiegend physikalische und chemische Methoden, die später zum Teil eingehender besprochen werden. Besonders wichtig sind:

1. Pyroelektrische Versuche zur Erkennung polarer Richtungen, das heißt der Ungleichwertigkeit von Fläche und Gegenfläche.
2. Versuche über die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes zur Erkennung von nur Achsensymmetrie aufweisenden Kristallen. (Sogenannte optische Aktivität.)
3. Ätzversuche zur Bestimmung der reellen Flächensymmetrie und der Gleichwertigkeit.

Von diesen drei Methoden soll hier nur die letzte und wichtigste näher erläutert werden. Jede Kristallfläche besitzt kleine Inhomogenitätsstellen, gewissermaßen mikroskopische oder submikroskopische wunde Stellen. Lassen wir ein nicht zu rasch wirkendes Lösungsmittel auf

¹⁾ Da das trigonale System als Ganzes auch als Unterabteilung des hexagonalen aufgefaßt werden kann, können dort zwei, vier beziehungsweise acht korrelierte Formen erkannt werden (Ogdoedrie).

die Fläche einwirken, so wird diese nicht gleichmäßig abgetragen, sondern an den schadhaften Stellen zuerst angegriffen. Die Lösungsgeschwindigkeit ist aber, wie die Wachstumsgeschwindigkeit, von der Richtung abhängig: in gleichwertigen Richtungen gleich, in ungleichwertigen Richtungen ungleich. Die Ätzgrübchen sind daher auch von Flächen, sogenannten Ätzflächen oder Lösungsflächen, umgeben. Die zuerst gebildeten stehen meistens vizinal zur Ausgangsfläche, besitzen somit allgemeine oder allgemeinste Lage. Jede allgemeinste Flächenform bildet aber mit der vieldeutigen Fläche Kanten, die mit deren Flächensymmetrie in Übereinstimmung sind, da die eine Kante durch die auf der Fläche senkrecht stehenden Symmetrieelemente in eine gleichwertige Kante übergeführt wird. Auch muß die

Lage der durch Ätzung entstandenen Figuren (Ätzfiguren) auf gleichwertigen Flächen eine derartige sein, daß durch die wirklichen Deckoperationen die Figur auf der einen Fläche der Stellung nach in die Figur auf der gleichwertigen Fläche übergeführt wird. Auf ungleichwertigen Flächen sind sie beliebig gegeneinander orientiert. Form und Lage der Ätzfiguren entsprechen somit der Flächensymmetrie und den gegen-

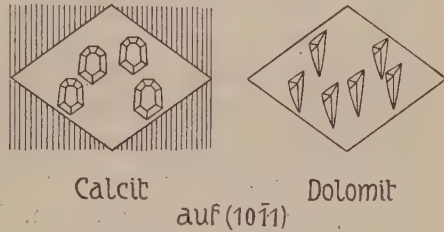


Fig. 182. Ätzfiguren auf $(10\bar{1}1)$ von Calcit (rhomboedrisch holloedrisch) und Dolomit (rhomboedrisch paramorph).

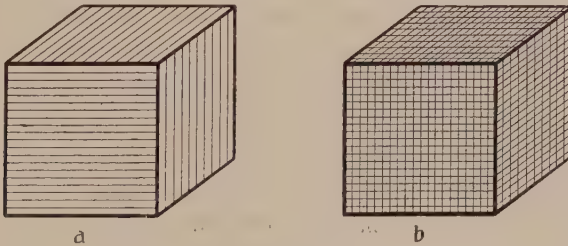


Fig. 183. Streifungen auf Würfeln in der paramorphen und holloedrischen Klasse.

a = paramorph (Pyrit, FeS_2); b = holloedrisch.

seitigen Beziehungen zwischen den Flächen. Sie lassen diese wichtigen Beziehungen erkennen. (Fig. 182.)

Im Prinzip mit der Ätzmethode identisch ist eine Methode, welche bei Vorhandensein gewisser natürlicher Ausbildungsweisen oft eine Entscheidung gestattet. Wir haben bereits bei der Erwähnung der Vizinalflächen auf die sogenannte Kombinationsstreifung hingewiesen. Findet Vizinalflächenbildung parallel einer Zone statt, so wird sie natürlich auch parallel den damit gleichwertigen Zonen auftreten. Die Kombinationsstreifung einer Fläche steht daher mit der Flächensymmetrie ebenfalls in Übereinstimmung. Siehe Fig. 183.

Überhaupt werden alle Flächen einer Form physikalisch und chemisch sich gleich verhalten, während Flächen ungleicher Formen deutliche Unterschiede aufweisen können. Das trifft auch manchmal für Flächen korrelater Formen zu, indem die einen Flächen rauh, die anderen glatt, die einen glänzend, die anderen matt sind. Dann ist ihre Ungleichwertigkeit auf den ersten Blick erkenntlich.

Die Flächensymmetrie entspricht den Deckoperationen einer trigonal-, hexagonal- oder tetragonal-tetartoedrischen oder hemimorphen Klasse, einer rhombisch- oder monoklin-hemimorphen oder monoklin-hemiedrischen Klasse.

Steht die Fläche auf einer Drehungsachse senkrecht, die zugleich Schnittpunktlinie von Spiegelebenen sein kann, so ist die Form in Gestalt und Winkelverhältnissen genau bestimmt. Alle benachbarten Formen besitzen höhere Flächenanzahl, denn während Punkte bzw. Flächen, die auf Symmetrieelementen liegen, bei der Ausführung von Deckoperationen in sich selbst übergeführt werden, treten die übrigen in neuen Lagen auf (siehe Seite 130). Die Formen haben keinen Freiheitsgrad und heißen Grenzformen. Die Flächensymmetrie wird dann als digyrisch (C_2), trigyrisch (C_3), hexagyrisch (C_6), tetragyrisch (C_4), oder disymmetrisch (C_{2v}), trisymmetrisch (C_{3v}), hexasymmetrisch (C_{6v}), tetrasymmetrisch (C_{4v}) bezeichnet.

Stehen die Flächen einer Form nur auf einer Spiegelebene senkrecht, so sind sie monosymmetrisch (C_s). Formen mit der gleichen Zahl von n -Flächen treten in diesem Falle in der gleichen Zone der Normalen zur Spiegelebene auf, wenn von eventuell vorhandenen Grenzformen abgesehen wird. Der Lage kommt, wie man sagt, ein Freiheitsgrad zu. Es können dann durch spezielle Lage zu den Koordinatenachsen die Formen ihre Gestalt ändern ohne Änderung der Flächensymmetrie. Eine vieldentige Form dieser speziellen Art ist eine Übergangsform. Steht die Fläche auf keinem Symmetrieelement senkrecht, so ist sie asymmetrisch. Auch hier können neben der allgemeinsten Form infolge spezieller Beziehung zum Koordinatenkreuz Spezialformen gebildet werden, die als Übergangsformen gedeutet werden müssen.

b) Die Gitterkomplexe und die Punktsymmetrien

Die auf das Diskontinuum bezogenen Verhältnisse sind naturgemäß den bei der Kontinuumsbetrachtung gefundenen vollkommen analog. Ist bei den letzteren die Fläche das Grundelement jeglicher Betrachtung, so ist es bei der Strukturbestimmung der Punkt als wirklicher oder möglicher Sitz eines Massenteilchens. Liegt der Punkt auf keinem der Symmetrieelemente des Raumsystems, so wird er durch alle voneinander unabhängigen Deckoperationen in neue Lagen übergeführt. Es sind dann mit einer Identitätsschar von Punkten andere symmetrisch dazu

stehende Identitätsscharen gleichwertig, mehrere gleichwertige Raumgitter sind symmetrisch ineinander gestellt.

In einem einfach primitiven Elementarparallelepiped tritt ein solcher Punkt n -mal auf, wenn n die Zahl der Flächen einer allgemeinsten Flächenform der betreffenden Klasse ist. (Siehe Tabelle 10a auf Seite 130.) Ist das Elementarparallelepiped t -fach primitiv, so tritt der Punkt $t \cdot n$ -mal auf.

Die Koordinaten der gleichwertigen Punkte in einer bestimmten Klasse treten in der gleichen Vorzeichen- und Vertauschungskombination auf, wie die Indizes der gleichwertigen Flächen der betreffenden Kristallklasse. Nur unterscheiden sich jetzt die einzelnen Raumsysteme voneinander durch sogenannte Zusatzgrößen; sie entsprechen Gleitkomponenten, Schraubungskomponenten oder, da nicht mehr alle Symmetrieelemente durch den gleichen Punkt gehen, einfachen Parallelverschiebungen.

Um die gegenseitige Lage der Symmetrieelemente eines Raumsystemes zueinander und zu einem Nullpunkt übersehen zu können, bedarf es mehr als nur der Richtungsangabe, wie sie durch die Indizes vermittelt werden. Mit Vorteil verwendet man eine Symbolisierung, die sich als natürliche Erweiterung der phaenomenologisch benutzten darstellt.

Die Gleichung einer beliebigen nicht durch den Nullpunkt gehenden Ebene lautet:

$$hm + kn + lp = d,$$

wenn h, k, l die Indizes der Ebene und m, n, p die Koordinaten irgendeines der Ebene angehörigen Punktes sind, bezogen auf a, b, c als Einheitsmaßstäbe. d bestimmt offenbar den Abstand der Ebene vom Nullpunkt. Es ist d selber $= 0$, wenn die Ebene durch den Nullpunkt gelegt wird, weil dann $[[000]]$ die obige Gleichung befriedigen muß. h, k, l sind laut Definition als Indizes teilerfremde ganze Zahlen. Alle mit dem Nullpunkt (in bezug auf a, b, c als Einheitsmaßstäbe und Kanten des Elementarparallelepipeds) elementar identischen Punkte besitzen Koordinaten m, n, p , die ebenfalls ganzzahlig sind. Somit werden auch die d -Werte derjenigen Ebenen (hkl), die durch Gitterpunkte des Elementargitters des Nullpunktes gehen, ganzzahlig, und es läßt sich (diophantische Gleichungen!) leicht zeigen, daß irgendeine $+$ - oder $-$ -ganze Zahl (einschließlich Null) als derartiger d -Wert auftreten kann. Die zur Ebene (hkl) mit $d = 0$ nächstgelegene durch Gitterpunkte gehende Ebene (hkl) wird $d = +1$ haben usw. Nennt man daher d die Kennziffer und schreibt das Symbol der Ebene als $(hkl)_d$, so ergibt sich die bereits auf Seite 88 vorgeschlagene Symbolisierung für die verschiedenen elementar identischen Ebenen. Eine Ebene (hkl), die durch andere Punkte des Raumsystemes geht und zwischen zwei nächsten Netzebenen des durch den Nullpunkt bestimmten Elementargitters liegt, muß einen d -Wert haben, der, als zwischen zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen befindlich, selbst nicht ganzzahlig sein kann. Durch die m, n, p -Werte irgend eines der Ebene angehörigen Punktes wird d nach der obigen Gleichung bestimmt. So ist beispielsweise das d der durch den Punkt $[[\frac{1}{4} 00]]$ gehenden Ebene (100) gegeben durch $1 \cdot \frac{1}{4} + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 = \frac{1}{4}$. Das Symbol dieser Ebene ist $(100)_{\frac{1}{4}}$. Die Ebene liegt daun auch in $\frac{1}{4}$ Abstand zwischen den Ebenen $(100)_0$ und $(100)_1$. Leicht überzeugt man sich, daß alle mit $[[\frac{1}{4} 00]]$ elementar identischen Punkte auf Ebenen (100) liegen mit Kennziffern $z + \frac{1}{4}$, wo z irgend eine $+$ - ganze Zahl ist. Allgemein liegt die Ebene mit $d = k + \frac{1}{p}$, wobei k die ganze Zahl, $\frac{1}{p}$ ein echter Bruch ist, zwischen den Ebenen mit $d = k$ und $k + 1$ und zwar in $\frac{1}{p}$ tel des Abstandes.

d neben (hkl) bestimmt somit eine Ebenenlage bei Kenntnis von $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ vollständig. Umgekehrt kann man sofort feststellen, ob zwei Punkte $[[m_1, n_1, p_1]]$ und $[[m_2, n_2, p_2]]$ oder die mit ihnen elementar identischen Punkte auf gleiche Netzebenen (hkl) fallen.

Man bestimmt d_1 und d_2 . Unterscheiden sich diese voneinander nur durch Addition ganzer Zahlen, so gehören sie dem gleichen Ebenensystem an.

Die Gleichung einer nicht durch den Nullpunkt gehenden Geraden lautet, wenn u, v, w die Indizes der Geraden sind:

$$n = \frac{v}{u} m + B \text{ und } p = \frac{w}{u} m + C$$

B und C sind die Koordinaten des Durchstoßpunktes der Geraden auf der bc -Ebene, denn setzt man $m = 0$, so wird $n = B, p = C$. Man symbolisiert nun eine Gerade durch

$$[uvw]^{BC}$$

Die durch den Nullpunkt gelegte Gerade $[uvw]$ wird zu $[uvw]^{00}$ usw. Geraden, die der bc -Ebene $= (100)_0$ -Ebene parallel sind, charakterisiert man durch die Koordinaten des Durchstoßpunktes auf der ac -Ebene $= (010)_0$ -Ebene oder auf der ab -Ebene $= (001)_0$ -Ebene. BC (beziehungsweise AB oder AC) heißen die Kennziffern der Geraden.

Ist nun beispielsweise $c = [001]_{00}$ eine digonale Drehungsachse, so gehört zu jedem Punkt $[[mnp]]$ ein Punkt $[[\bar{m}\bar{n}p]]$, ist aber c digonale Schraubenachse, so gehört zu $[[mnp]]$ ein Punkt $[[\bar{m}, \bar{n}, p + \frac{1}{2}]]$.

Ist $(010)_0$ Spiegelebene, so gehört zu $[[mnp]]$ ein Punkt $[[m\bar{n}p]]$. Ist es Gleitspiegelebene mit einer Gleitkomponente $\frac{a}{2}$, so sind $[[mnp]]$ und $[[m + \frac{1}{2}, \bar{n}, p]]$ miteinander gleichwertig.

Ist nicht $(010)_0$ Spiegelebene, sondern $(010)_{\frac{1}{4}}$, so gehört zu $[[mnp]]$ $[[\bar{m}, \bar{n} + \frac{1}{2}, p]]$ usw.

Je nachdem, wie die Symmetrieelemente eines Raumsystemes zueinander liegen, oder ob es sich um Drehungsachsen oder Schraubenachsen, Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen handelt, ändern sich somit die Zusatzgrößen der einander gleichwertigen Koordinatentripel. Ist das System der Symmetrieelemente, also das Raumsystem, bekannt, so können die auf jeden beliebigen Nullpunkt bezogenen, charakteristischen Zusatzgrößen zu den Koordinatenvertauschungen der zugehörigen Klasse bestimmt werden.

Die angegebenen Beispiele lassen weiterhin, was selbstverständlich ist, erkennen, daß ein Punkt, der auf einer Schraubenachse oder Gleitspiegelebene liegt, durch deren Deckoperationen nicht in sich selbst, sondern in neue (nämlich die um die Schraubungs- oder Gleitkomponente verschobenen Lagen) übergeführt wird.

Der Sitz auf derartigen zusammengesetzten Symmetrieelementen beeinflusst somit die Zahl der zusammengehörigen Punkte eines gleichwertigen Punkt- oder Gitterkomplexes nicht. Liegt aber der Punkt auf einer Spiegelebene, auf einer Drehungsachse, im Schnittpunkt von Drehspiegelachse mit Drehspiegelebene oder in Schnittpunkten mehrerer derartiger Symmetrieelemente, so wird er durch deren Deckoperationen in sich selbst übergeführt. Er tritt nur noch in der Zahl eines Bruchteils von n , beziehungsweise $t \cdot n$ im Elementarparallelepiped auf. Der Lage kommt aber dann eine gewisse Symmetriebedingung zu (wie der Fläche, die auf Symmetrieelementen senkrecht steht, die Flächensymmetrie). Hat der Schwerpunkt eines Massenteilchens oder eines Atomkomplexes derartig ausgezeichnete Lagen, so müssen Massenteilchen oder Komplexe selbst so gebaut sein, daß die durch den Schwerpunkt gehenden Symmetrieelemente ihnen zukommen, sonst wären ja die entsprechenden Operationen keine Deckoperationen mehr. Die resultierende Symmetrie des Massenteilchenhaufens

beruht dann teils auf der Anordnung der Schwerpunkte, teils aber auf der Eigensymmetrie der zu den Schwerpunkten gehörigen Atome oder Atomkomplexe, währenddem die Symmetrie eines Teilchenhaufens mit Teilchen allgemeinsten Lage nur auf der Anordnung der Schwerpunkte und der gegenseitigen Stellung der Teilchen beruht (bei beliebiger Gestalt der Einzelteilchen).

Es sind das Beziehungen, die für das Problem des Zusammenhanges von Kristallstruktur und Chemismus von fundamentaler Bedeutung sind. Zunächst ergibt sich daraus, daß nicht alle Punkte eines mit Symmetrieelementen ausgestatteten Diskontinuums gleichzählig sind. Sagen wir von einem n -mal im Elementarparallelepiped auftretenden Punkt, er sei n -zählig, so resultiert daraus, daß jedes derartige Raumsystem verschiedenzählige Punktlagen besitzt. Ein Raumsystem enthalte beispielsweise (siehe Fig. 184) ein-, zwei-, vierzählige Punktlagen. In einer einzähligen Punktlage findet sich ein Teilchen A, in einer zweizähligen ein Teilchen B, in einer vierzähligen ein Teilchen C. Dann werden in gleichen Räumen (beispielsweise

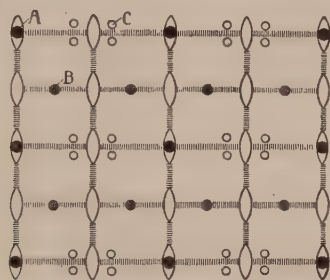


Fig. 184. Verschiedenzählige Punktlagen in einem Raumsystem.

- A Im Elementarparallelepiped einzählig (auf Digyre, die Schnittpunktlinie zweier Spiegelebenen ist, liegend). Symmetriebedingung für A somit = C_{2v} .
- B Im Elementarparallelepiped zweizählig (auf Spiegelebene liegend). Symmetriebedingung somit = C_s .
- C Im Elementarparallelepiped vierzählig (liegt auf keinem Symmetrieelement, das Massenteilchen kann von beliebiger Gestalt sein).

von der Elementarparallelepipedform) immer auf ein A-Atom zwei B- und vier C-Atome kommen. Die Verbindung würde die stöchiometrische Beziehung AB_2C_4 aufweisen. Natürlich können auch chemisch gleiche Atome verschiedene, ungleichwertige (und ev. auch ungleichzählige) Lagen einnehmen. Dann aber ist zu erwarten, daß, gerade weil die Lagen ungleichwertig sind, auch die Bindungsverhältnisse mit den anderen Atomen ungleich sind, die beiden Arten des Atomes werden sich konstitutionell verschieden verhalten können.

Kommen andererseits Schwerpunktlagen von Atomen oder Atomkomplexen (Ionen, Molekülen, Radikalen, Atomgruppen) bestimmte Eigensymmetrien zu, so werden diese neben der Schwerpunktanordnung (die sie ja ebenfalls beeinflussen) die resultierende Symmetrie bestimmen. Es ist daher zu erwarten, daß zwischen der Symmetrie derartiger Gebilde und der Kristallsymmetrie gewisse Beziehungen herrschen. Auf Einzelheiten wird im Kapitel über Kristallchemie eingegangen werden.

Strukturtheoretisch ist es daher von großer Wichtigkeit zu wissen, wie vielerlei verschiedenzählige Punktlagen ein Raumsystem (pro Elementarparallelepiped) besitzt und welches die Symmetriebedingungen der einzelnen Lagen sind. Dabei wird man zweckmäßig die Punktlagen, wie die Flächen, nach ihren Freiheitsgraden einteilen. Ist die n -zählige Lage an ganz bestimmte Punkte gebunden (Symmetriezentren, Schnittpunkte von Symmetrieachsen mit Symmetrieebenen), so daß die Punktlagen ringsherum höhere

Zähligkeit besitzen, so ist der Punkt ohne Freiheitsgrad. Nennen wir das von den gleichwertigen Gittern gebildete Gittersystem einen (einfachen) Gitterkomplex, einen n -Punktnern (wo n die Zähligkeit ist), so ist dieser Gitterkomplex, sobald a , b und c bekannt sind, genau bestimmt.

Punkte, die auf Drehungsachsen liegen, welche zugleich Schnittlinien von Spiegelebenen sein können, führen zu gleichzähligen n -Punktern, wie auch ihre Lage auf diesen Achsen ist. Ein Freiheitsgrad der Verschiebung kommt ihnen zu. Sie werden nur in einzelnen einfach hemimorphen oder tetartoedrischen Klassen ihre Gestalt bei der Verschiebung behalten, meistens aber diese in Rücksicht auf veränderte Lage zu den übrigen Symmetrieelementen verändern.

Liegt ein Punkt nur auf einer Spiegelebene, so bleiben Zähligkeiten und Symmetriebedingung bei Verschiebungen auf dieser Ebene gleich. Man spricht von zwei Freiheitsgraden. Punkte allgemeinsten Lage treten in den Räumen zwischen den Symmetrieelementen auf, besitzen somit drei Freiheitsgrade¹⁾.

Die verschiedenen Punktzähligkeiten, die einem Raumsystem zukommen, lassen sich bei Kenntnis der Symmetrieverhältnisse leicht auffinden. Es kommen als mögliche Symmetriebedingungen alle in der Gesamtsymmetrie enthaltenen Teilsymmetriegruppen in Frage. Die Zähligkeit wird bedingt durch die Zahl der neuen Lagen, in welche die in der Symmetriebedingung nicht enthaltenen Symmetrieelemente den Punkt überführen.

Um ein Beispiel zu geben, betrachten wir die Zähligkeiten der Punkte in den verschiedenen Lagen, die den Raumsystemen \mathbb{C}_{4h}^1 und \mathbb{C}_{4h}^2 der tetragonal-paramorphen Klasse zukommen. Die Fig. 185 und 186 geben die Verteilung der Symmetrieelemente pro Elementarparallelepiped an. Die Achsen (es handelt sich um lauter Drehungsachsen) sind durch ihre Symbole gekennzeichnet. Die durch Umrahmung markierten horizontalen Ebenen sind in Fig. 185 (\mathbb{C}_{4h}^1) Spiegelebenen, in Fig. 186 (\mathbb{C}_{4h}^2) Gleitspiegelebenen mit der Gleitung um die halbe Diagonale. Die schwarzen Punkte entsprechen der Lage der Symmetriezentren.

In \mathbb{C}_{4h}^1 finden wir folgende Zähligkeiten:

- Einzählig sind alle Schnittpunkte von Tetragryren mit Spiegelebenen, die zugleich Symmetriezentren sein müssen. Massenteilchen dieser Lagen bilden also einfache Gitter und werden durch alle Deckoperationen in sich selbst oder in identische Lagen übergeführt.
- Zweizählig sind die übrigen Symmetriezentren als Schnittpunkte von Digyren mit Spiegelebenen. Durch die Tetragryren sind zwei Gitter gleichwertig, z. B. die der Mitten der a - und b -Achse. Ebenfalls zweizählig sind Punkte, die irgendwo auf den Tetragryren (jedoch nicht in Symmetriezentren liegen). Die Spiegelebenen ordnen zwei spiegelbildlich zueinander stehende Gitter einander zu.
- Vierzählig sind Punktlagen auf den Digyren allein. Spiegelung und Drehung um 90° bedingen mit den Symmetriezentren die vier gleichwertigen Gitter des Komplexes. Liegt ein Teilchen nur auf Spiegelebenen, so wirken Tetragryren und Symmetriezentren darauf ein und erzeugen ebenfalls einen vierzähligen Komplex.
- Achtzählig, d. h. durch alle Hauptsymmetrieoperationen in neue Lagen überführbar sind Punkte, die auf keinem Symmetrieelement liegen. Zu jedem Gitter dieser beliebigen Lage gehören sieben andere gleichwertige Gitter.

¹⁾ Tabellen über die Zähligkeiten, Symmetriebedingungen und Freiheitsgrade der Punkte in allen 230 Raumsystemen sind zu finden in Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig, Gebrüder Borntraeger, 1919.

In \mathcal{C}_{4h}^3 (Fig. 186) fehlen einzählige Punktlagen, da jetzt wegen des Vorhandenseins von Gleitspiegelebenen statt Spiegelebenen die Symmetriezentren nicht mehr auf Achsen zu liegen kommen. Die Symmetriezentren selbst gehören zu vierten zusammen. Liegt also beispielsweise ein Massenteilchen in einem Symmetriezentrum der Grundfläche, so liegen um 90° bzw. 180° bzw. 270° gedrehte gleiche Teilchen in den anderen Symmetriezentren der Grundfläche. (Mit der Grundfläche identisch ist die oberste gezeichnete Gleitspiegelebene, die Punkte der untersten Fläche werden durch die Translation um die Länge c in die der oberen Fläche übergeführt.)

Auf den Tetragyren liegen zweizählige Punkte. Die Zusammengehörigkeit der einander gleichwertigen ist jetzt jedoch eine andere als in Fig. 185, da die Hori-

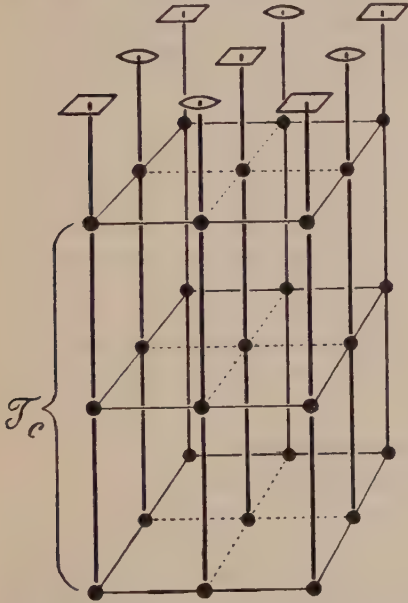


Fig. 185. \mathcal{C}_{4h}^1 Perspektivische Darstellung eines Elementarparallelepipeds mit seinen Achsen, horizontalen Spiegelebenen und Symmetriezentren.

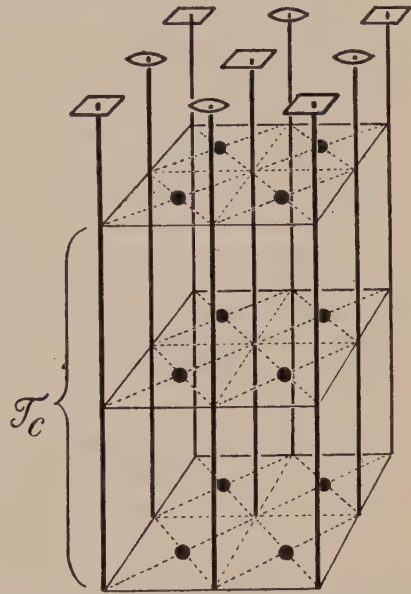


Fig. 186. \mathcal{C}_{4h}^3 Perspektivische Darstellung eines Elementarparallelepipeds mit seinen Achsen, horizontalen Gleitspiegelebenen und Symmetriezentren.

zontalebenen nur Gleitspiegelebenen sind und die Symmetriezentren andere Lagen haben. Zu einem Punkt auf einer Kanten-tetragyre gehört ein Punkt auf der Mittel-tetragyre.

Auf den Digyren liegen vierzählige Punkte von ebenfalls anderer Zusammengehörigkeit als in \mathcal{C}_{4h}^1 . Und wenn ein Punkt allgemeine Lage hat, so bilden die acht gleichwertigen Gitterkomplexe gleichfalls eine verschiedene Anordnung als in Fig. 185. Laute die Koordinaten der acht gleichwertigen Anfangspunkte der Gitter in

$$\mathcal{C}_{4h}^1 \quad [m \ n \ p] \quad [n \ \bar{m} \ p] \quad [\bar{m} \ \bar{n} \ p] \quad [\bar{n} \ m \ p] \quad [m \ n \ \bar{p}] \quad [n \ \bar{m} \ \bar{p}] \quad [\bar{m} \ \bar{n} \ \bar{p}] \quad [\bar{n} \ m \ \bar{p}]$$

so lauten sie in

$$\mathcal{C}_{4h}^3 \quad [m \ n \ p] \quad [n \ \bar{m} \ p] \quad [\bar{m} \ \bar{n} \ p] \quad [\bar{n} \ m \ p] \quad [m + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}, \bar{p}] \quad [n + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{1}{2}, \bar{p}] \\ [\bar{m} + \frac{1}{2}, \bar{n} + \frac{1}{2}, \bar{p}] \quad [\bar{n} + \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2}, \bar{p}].$$

Trotz alledem werden beide Strukturen sich im Symmetriegrad makroskopisch nicht unterscheiden, da die Decktransformationen nur durch kleine, nicht mehr wahrnehmbare Zusatztranslationen voneinander verschieden sind.

Wie die einfachen Flächenformen, können übrigens auch einfache Gitterkomplexe mit genau den gleichen Beziehungen zwischen den einzelnen Schwerpunktlagen in verschiedenen Raumsystemen auftreten. Sie sind dann vieldeutig. Ihre Unterschiede sind gegeben in den durch die Schwerpunkte gehenden Symmetrieelementen und deren gegenseitiger Lage, also in den Symmetriebedingungen der Einzellagen.

Eine so einfache Kombination zweier gleichwertiger kubischer Gitterkomplexe, wie sie Kochsalz (siehe Seite 95) darstellt, ist beispielsweise bei gleicher Elementarwürfelwahl nicht weniger als zwölfdeutig. Die Symmetriebedingung beider vierzähligen Punktlagen ist unter sich immer gleich groß. Ist sie T oder C_3 , so resultiert eine kubisch tetartoedrische Symmetrie, wobei die Trigynen von C_3 zweierlei verschiedene gegenseitige Lagen zueinander besitzen können. Ist sie T_h oder C_{3i} , so resultiert kubisch paramorphe Symmetrie. Zwei Fälle der Trigynlagen von C_{3i} sind auch hier zu unterscheiden. Ist sie T_d oder C_{3v} , so wird die Symmetrie die der kubisch hemimorphen Klasse. O oder D_3 bedingen kubisch enantiomorphe Symmetrie, O_h oder D_{3d} endlich die kubisch holloedrische Klasse.

Nehmen wir an, die Atome Na und Cl hätten Kugelgestalt, so erfüllen sie natürlich alle Symmetrieanforderungen; die höchst mögliche, die kubisch holloedrische Klasse resultiert. Diese Symmetrie kann man die Symmetrie der Punktanordnung nennen. Dann ergibt sich, daß durch die Teilchensymmetrie die Symmetrie der Punktanordnung in allen Fällen, wo es sich nicht um die allgemeine Lage handelt, herabgesetzt, und zwar oft in verschiedenem Grade herabgesetzt werden kann. Noch kennen wir keine der Ätzmethode analoge Methode, die uns gestatten würde, direkt das für die Kristallsymmetrie Maßgebende, das Gestaltliche der Atome (Elektronenanordnung?) zu erkennen. Immerhin ist es bereits gelungen, wahrscheinliche Elektronenanordnungen zu finden.

6. Gesetzmäßige Verwachsungen gleichartiger und ungleichartiger Kristalle

a) Pseudosymmetrie und Zwillingsbildung

Betrachten wir die auf Seite 74—78 erwähnten 14 Raumgitterarten oder die 7 Achsenkreuze der Kristallsysteme, so entdecken wir, daß zwischen ihnen Beziehungen mehrfacher Art vorhanden sind. Ein triklinen Elementarparallelepiped mit α , β , γ und a , b , c würde in ein monoklines übergehen, sobald $\alpha = \gamma = 90^\circ$ würde. Sind nun α und γ in Wirklichkeit nicht genau, aber nahezu $= 90^\circ$, so werden auch die (010)-Ebenen nicht genau, sondern nur annähernd Symmetrieebenen, bzw. die [010]-Geraden nur nahezu digonale Symmetrieachsen sein. Das Elementarparallelepiped und der zugehörige Kristall heißen dann pseudomonoklin. Je mehr β sich ebenfalls 90° nähert, um so ähnlicher wird das monokline Elementarparallelepiped einem rhombischen. Bei geringer Abweichung heißt es pseudorhombisch. Beim basisflächenzentrierten rhombischen Elementarparallelepiped können die Diagonalen der Grundfläche Winkel von nahezu 60° , bzw. 30° mit a und b bilden. Dann resultiert eine Elementarparallelepipedeteilung, die pseudohexagonalen Charakter besitzt. Das Verhältnis der Längen $a:b$ ist dann nahezu $= 0.577:1$. Pseudotetragonaler Charakter kann allen vier rhombischen (natürlich auch triklinen und monoklinen) Gitterarten zu-

kommen, sobald $a \sim b$ ist. Pseudokubisch ($a \sim b \sim c$; $\alpha \sim \beta \sim \gamma \sim 90^\circ$) im engeren Sinne können nur einfache, innenzentrierte oder allseitig flächenzentrierte Elementarparallelepipede sein, da einseitige Flächenzentrierung zu dem Prinzip der Gleichwertigkeit der Würfel-flächen im Gegensatz steht.

Die Kristalle mit rhomboedrischer Translationsgruppe (Rhomboeder mit $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$) sind pseudokubisch deutbar, sobald $\alpha = \beta = \gamma \sim 90^\circ$ ist. Das einfache trigonale Rhomboeder ist ja ein homogen deformierter Würfel.

Hinsichtlich der Pseudosymmetrie der Elementarparallelepipede lassen sich somit drei Hauptreihen erkennen. Die eine würde maximal

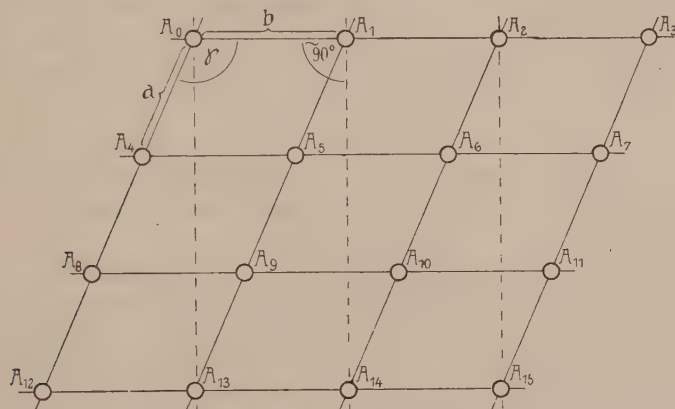


Fig. 187. Triklines, pseudomonoklines Elementarnetz auf (001).

pseudohexagonal sein können, eine zweite maximal pseudotetragonal, die dritte endlich maximal pseudokubisch (*Fedorow, Beckenkamp*).

Es ist klar, daß Kristalle mit scheinbar höher symmetrischen Elementarparallelepipeden in den Winkelwerten und Flächenkombinationen enge Beziehungen mit einer wirklich höher symmetrischen Form aufweisen können. Die nahezu gleichwertigen Richtungen verhalten sich auch physikalisch und chemisch (z. B. als Wachstumsgeschwindigkeiten) ähnlich.

Derartige scheinbar höher symmetrische Flächen-, Winkel- und Richtungsbeziehungen brauchen nun aber nicht auf einer direkten Pseudosymmetrie der Elementarnetze zu beruhen. Es ist möglich, daß erst ein übergeordnetes Netz, welches nicht mehr alle identischen Punkte enthält, diese Beziehungen besitzt. Natürlich werden die diesbezüglichen Verhältnisse um so undeutlicher, je mehr identische Punktlagen für die Pseudosymmetrie auszuschalten sind.

Betrachten wir beispielsweise die Fig. 187. Es handle sich um ein Elementarnetz auf (001) eines triklinen Kristalles. γ ist deutlich von 90° verschieden. Nun sehen wir aber, daß die Punktreihe $A_0 A_{13}$ auf der Punktreihe $A_0 A_1 A_2$ beinahe senkrecht

steht. Liegt die c-Achse in irgendwelcher Richtung in einer zur Zeichenebene nahezu normalen Ebene mit der Spur A_0A_{13} , so würde eine relativ stark belastete Teilchenebene pseudonormal auf einer dicht besetzten Punktreihe, der Kantenrichtung $[010]$ ($A_0A_1A_2$) stehen. Eine einfache Kante $[010]$ steht also auf einer einfachen Fläche $(1\bar{3}0)$ beinahe senkrecht. Treten beide Elemente an einem Kristall auf, so würde dieser in gewissem Sinne pseudomonoklin erscheinen. Es wäre sogar wahrscheinlich, daß der Kristallograph gerade aus diesem Grunde $(1\bar{3}0)$ zur (010) -Ebene macht. Die Pseudosymmetrie gilt jetzt aber nur für die Raumgitter mit dem Netzparallelogramm $A_0A_1A_{14}A_{13}$ usw. auf (001) . Je zwei Punkte der Identitätsschar (z. B. A_5A_9 in $A_0A_1A_{14}A_{13}$) im pseudomonoklinen Parallelepiped machen diese Symmetrieerhöhung nicht mit. Die zu $A_1A_5A_9$ „spiegelbildlich“ stehende Gerade $A_{14}A_0$ ist beispielsweise dreimal weniger dicht besetzt als die Gerade A_1A_{13} .

Derartige Pseudosymmetrie kann man als Pseudosymmetrie höherer Ordnung bezeichnen. Ist das ganze Elementargitternetz scheinbar höher symmetrisch, so wird man von einer Pseudosymmetrie 1. Ordnung sprechen. Gilt dies nur von einem Netz, das jeden zweiten Punkt einer Identitätsschar umfaßt, so liegt 2. Ordnung vor usw.

Das in Fig. 187 gezeichnete Netz ist somit pseudomonoklin 3. Ordnung. Je höherer Ordnung eine Pseudosymmetrie ist, um so weniger wird sie im allgemeinen in der Flächen- und Kantenentwicklung erkenntlich sein.

Die mit A_1A_{13} pseudosymmetrische Kante A_0A_{14} ist ja im gezeichneten Beispiel im Hinblick auf die Belastung völlig ungleichwertig. Da aber, wie wir später sehen, Flächen- und Kantenentwicklung von verschiedenen Faktoren abhängig sind, wird es schwer halten, aus ihnen allein auf die Ordnung rückzuschließen. Weitere Anhaltspunkte erhält man eventuell durch Vergleich der Pseudosymmetrieflächen mit Spaltflächen; Entscheidung kann im Einzelfall nur die strukturelle Untersuchung verschaffen.

Wichtig scheinen Betrachtungen dieser Art für die Deutung der Zwillingbildungen zu sein. Die Kristalle treten meistens nicht einzeln, sondern in assoziativem Verbande auf. Dabei können mehrere gleichartige Kristalle gesetzmäßig miteinander verwachsen sein.

Sind mehrere Individuen derart miteinander verwachsen, daß alle gleichlaufenden Flächen und Kanten parallel gestellt sind, so spricht man von Parallelverwachsungen, Parallelstöcken. Manchmal löst sich ein einheitlicher, großer Kristall an einem Ende in kleinere, parallele Individuen auf. Dabei wird es sich meistens um spätere Ausheilung von künstlichen Bruchflächen handeln.

Haben zwei gleichwertige Kristallindividuen nicht alle, sondern nur einen Teil der Elemente (mindestens zwei voneinander unabhängige) der Richtung oder Gegenrichtung nach gemeinsam, und erweist sich durch ihr mehrfaches Auftreten eine derartige Verwachsung als nicht „zufällig“, so spricht man von Zwillingen und Zwillingbildungen.

Die Einzelindividuen der Zwillinge stehen entweder spiegelbildlich zueinander in bezug auf eine gemeinsame Ebene, oder sie erscheinen um 180° um eine Richtung gegeneinander gedreht, oder beide Eigenschaften kommen ihnen

gleichzeitig zu. Ebene oder Achse oder beide zusammen erweisen sich bei allen häufiger auftretenden Zwillingbildungen als Elemente mit relativ einfachen rationalen Indizes, nur in einigen seltenen Fällen sind sie selbst nicht rational, stehen dann aber mit rationalen Elementen in einfacher Beziehung. Danach können vier Fälle unterschieden werden, von denen die ersten zwei einzig als gesichert gelten.

1. Die Individuen stehen spiegelbildlich zu einer einfachen Kristallfläche, sie haben dann alle Kanten in dieser Fläche gemeinsam, wobei aber Richtung und Gegenrichtung vertauscht sein können. Die gemeinsame Ebene wird Zwillingsebene genannt. Ist (hkl) Zwillingsebene, so sagt man, es handele sich um Zwillinge nach (hkl) (Zwillingsebenengesetz).

2. Die Einzelindividuen erscheinen um eine einfache rationale Kantenrichtung um 180° gegeneinander verdreht. Die Flächen aus der Zone dieser Kantenrichtung sind einander parallel. Die gemeinsame Kantenrichtung heißt Zwillingssachse $[uvw]$. Die Zwillinge heißen Zwillinge nach $[uvw]$ (Zonenachsengesetz).

3. Die das Zwillingsverhalten bedingende Drehungsachse ist keine rationale Kante, sie liegt aber in einer einfachen Kristallfläche und steht auf einer einfachen, natürlichen Kante senkrecht¹⁾ (Kantennormalengesetz). Man nennt auch hier diese Drehungsachse Zwillingssachse, vielleicht am besten Zwillingssachse zweiter Art.

4. Es ist noch ein Gesetz aufgestellt worden, demzufolge die Zwillingssachse in einer kristallonomischen (rationalen) Fläche liegt und den Winkel zweier ungleichwertiger Kanten zu halbieren scheint (Mediangesetz). Streng genommen gehören derartige zweifelhafte Verwachsungen nicht mehr hierher, da dann nur ungleichwertige Elemente einander parallel werden. Man glaubt, ein derartiges Gesetz beispielsweise bei Hydrargillit gefunden zu haben, wo die von der Zwillingssachse halbierten ungleichwertigen Kanten scheinbar gleichwertig sind. Da aber verläuft die Winkelhalbierende so nahe einer rationalen Kante, daß eine Unterscheidung beider Lagen zweifelhaft wird.

Auch die Kantennormalenzwillinge treten nur in Fällen auf, die schwer unterscheiden lassen, ob nicht Gesetz 1 oder 2 wirksam sind. Übrigens ist, worauf *G. Friedel* aufmerksam gemacht hat, durchaus denkbar, daß pseudowirtelige und pseudokubische Kristalle auch derart gesetzmäßig verwachsen sein können, daß Drehungen um andere Winkel als 180° in Erscheinung treten. Mit Sicherheit derartige gesetzmäßige Verwachsungen nachzuweisen ist jedoch nicht leicht. Wir dürfen uns somit füglich auf die ersten beiden Fälle beschränken.

Zwillinge der ersten zwei Arten sind außerordentlich häufig, sie sind für manche Vorkommnisse von Mineralien direkt charakteristisch.

Sind die Einzelindividuen zentrosymmetrisch gebaut, so ist jede auf einer Zwillingssachse senkrecht stehende Ebene gleichzeitig eine Ebene, zu der die Einzelindividuen spiegelbildlich stehen. Ferner ist dann die Normale auf der Zwillingsebene (Gesetz 1)

¹⁾ Die Kante liegt in den hierher gerechneten Fällen in der gemeinsamen Ebene, könnte aber auch (*Mügge*) senkrecht auf ihr stehen. Die Zwillingssachse zweiter Art könnte auch senkrecht auf einer rationalen Fläche stehen, ohne selbst rational zu sein (Flächennormalengesetz im engeren Sinne). Es sind wohl kaum Fälle bekannt, die nicht gleichzeitig nach 1 gedeutet werden können; auch das scheint die Realität von 3 und 4 fraglich zu machen.

eine Richtung, um die man das eine Individuum um 180° drehen kann, damit es mit dem ersten parallel wird. Man nennt hier die auf der Zwillingsachse senkrecht stehende, im allgemeinen irrationale Ebene auch Zwillingssebene, oder die auf der Zwillingssebene senkrecht stehende Kante Zwillingsachse. Wir wollen aber diese Begriffe auf die rationalen Elemente beschränken. Hingegen ist auch dann bei besonderer Lage der Zwillingsselemente eine Definition der Zwillingsverwachsungen oft auf mehrfache Weise möglich.

Beispiele:

Eine Zwillingssebene senkrecht zu einer wirklichen Symmetrieebene macht die rationale Schnittkante beider zur Zwillingsachse und umgekehrt.

Auf allen rationalen Flächen des kubischen Systemes stehen rationale Kanten senkrecht usw.

Wo die Bedingungen des Gesetzes 1 erfüllt sind, werden wir stets die Zwillinge nach der Zwillingssebene bezeichnen. Über die spezielle Lage der Zwillingsselemente gelten folgende Regeln.

a) Eine Zwillingssebene kann nicht zugleich Symmetrieebene für das Einzelindividuum sein, eine Zwillingsachse nicht geradzählige Symmetrieachse. Wären sie nämlich dies, so würde die Spiegelstellung, beziehungsweise die Drehstellung, sich nicht von der Ausgangsstellung unterscheiden, es würde das resultieren, was wir als Parallelverwachsung von den eigentlichen Zwillingsbildungen abgetrennt haben.

b) Die Zwillingsselemente sind relativ einfache Elemente. Im kubischen Kristallsystem, wo das Elementarparallelepiped gegeben ist, sind beispielsweise Zwillinge nach Flächen mit Indizes, die von 1 oder 0 abweichen, bereits sehr selten.

Neben (112) werden als gelegentlich beobachtet angegeben (*Mügge*):

Zwillinge nach (120) Hauyn, Granat, Magnetit,
nach (320) Pyrit,
nach (113) und (441) Bleiglanz,
nach (331) Magnetit,
nach (443)? Vanadium.

Zum Teil sind die diesbezüglichen Zwillingsgesetze aber noch unsicher.

c) Die Zwillingsselemente sind gerne Pseudosymmetrieelemente des Einzelindividuums im Sinne des vorangehenden Abschnittes. Das heißt: auf der Zwillingssebene steht eine rationale Kante normal oder doch pseudonormal, auf der Zwillingsachse eine ebensolche mögliche Kristallfläche (*Mallard, Friedel, Beckenkamp*).

Es ist klar, daß diese drei Regeln gestatten, mögliche Fälle der Zwillingsbildung vorauszusagen, die beiden ersteren allgemein für eine Kristallklasse, die dritte speziell für eine Kristallart bei Kenntnis des Achsenverhältnisses. Die dritte Regel ist hauptsächlich von französischen Forschern nachgeprüft. Sie erleichtert das Verständnis für die Entstehung von Zwillingen, indem sie den Doppelcharakter der Zwillingsbildung gut erkennen läßt. Die Zwillinge stellen erstens gegenüber einem Einzelindividuum eine Homogenitätsverringerung dar. Zwei an sich homogene und gleiche Diskontinuen verschiedener Stellung stoßen

an der Zwillingsgrenze zusammen. Als Ganzes betrachtet, kommt aber dem Zwilling eine höhere Symmetrie zu als dem Einzelindividuum; da ja eine neue Ebene Spiegelebene oder eine neue Gerade Digyre geworden ist.

Bei der Kristallbildung führt die Parallelanlagerung der Baumotive, die in einem Elementarparallelepiped vorhanden sind, zu einem einheitlichen Kristall. Ist wie bei den Zwillingbildungen die gegenseitige Orientierung nur eine teilweise parallele, so wird eine Fixierung der Massenteilchen doch vorwiegend derart erfolgen, daß mindestens eine Gitterlinie oder Netzebene in bezug auf die Identitätsabstände über die Zwillingsgrenze hinaus homogen oder doch quasihomogen (pseudohomogen) bleibt (*Mallard, Friedel, Beckenkamp*).

Es lassen sich dann zweierlei Zwillinge unterscheiden.

1. Meroedrische Zwillinge (i. w. Sinne).

- a) Das Netz der Identitätsabstände bleibt über die Zwillingsgrenze hinaus homogen. Die speziellen Atomanordnungen oder die Atom-, beziehungsweise Atomkomplexsymmetrien stehen symmetrisch zum Zwillingselement. Meroedrische Zwillinge erster Ordnung.
- b) Ein nicht alle identischen Punkte umfassendes multiples Gitter bleibt über die Zwillingsgrenze hinaus wirklich homogen. Meroedrische Zwillinge höherer Ordnung.

2. Pseudomeroedrische Zwillinge (i. w. Sinne).

- a) Das Netz der Identitätsabstände ist pseudosymmetrisch, das Zwillingselement ein Pseudosymmetrieelement, so daß sich also das Netz der Identitätsabstände nicht wirklich, aber quasihomogen über die Zwillingsgrenze fortsetzt. Pseudomeroedrische Zwillinge erster Ordnung.
- b) Ein multiples Netz der Identitätsabstände (das nicht mehr alle identischen Punkte umfaßt) setzt sich über die Zwillingsgrenze hinaus quasihomogen fort. Pseudomeroedrische Zwillinge höherer Ordnung.

1. Meroedrische Zwillinge

a) Erste Ordnung. Kristalle aller Symmetrieklassen eines Systems (siehe Seite 72ff.) lassen sich auf gleiche Elementarparallelepiede beziehen¹⁾. Das Gitter der Identitätsabstände besitzt an sich holloedrische Symmetrie. Die hemiedrische und tetartoedrische (kurz meroedrische) Symmetrie einer Kristallart beruht daher nicht auf verschiedener Ausbildung der Identitätsnetze, sondern auf der Anordnung der gleich-

¹⁾ Hexagonale Elementarparallelepiede kommen trigonalen und hexagonalen Kristallen gleichzeitig zu (s. Seite 77).

wertigen, nicht identischen Punkte in einem Elementarparallelepiped, beziehungsweise auf der niedrigeren Atomsymmetrie (siehe Beispiel Kochsalz Seite 174), kurz auf dem Baumotiv. Die Symmetrieelemente, die in einer Meroedrie im Vergleich zur Holoedrie nicht mehr vorhanden sind, werden nun gern Zwillings Elemente. Das Identitätsnetz bleibt dann über die Zwillingsgrenze hinaus vollkommen homogen, die Baumotive stehen in den Einzelindividuen symmetrisch zueinander.

Ein einfaches schematisches Beispiel stellt Fig. 188 dar. Sie sei die $(010)_0$ -Netzebene eines rhombisch hemimorphen, nach (001) verzwillingten Kristalles. Ein

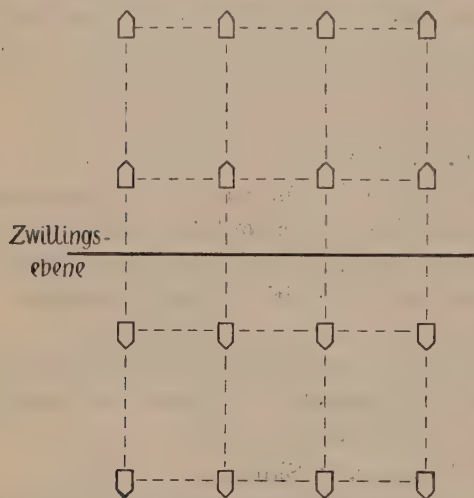


Fig. 188. (010) Ebene eines nach (001) verzwillingten rhombisch hemimorphen Kristalles. Die Symmetrie der Teilchenmotive schematisch angedeutet.

einfaches Netz von Schwerpunkten eines rhombisch hemimorphen Baumotives (figürlich dargestellt durch \square) ist vorhanden, das Netz setzt sich über die Zwillingsgrenze hinaus stetig fort, die Baumotive stehen in bezug auf die Zwillingsebene spiegelbildlich zueinander. Ein in dieser Art verzwillingter Kristall wird durch Fig. 284 dargestellt.

Bekannt ist die Struktur von Pyrit FeS_2 , deren Symmetrie kubisch paramorph ist. Die Schwerpunkte von Fe und dem Komplex S_2 sind respektive gleich angeordnet wie Na und Cl im Kochsalz. (Fig. 189.)

Die in der kubischen Holoedrie als Spiegelebenen vorhandenen Rhombendodekaederflächen (110) sind Zwillingsebenen. In bezug auf sie stehen die S-Atomschwerpunkte der beiden Einzelindividuen spiegelbildlich zueinander (Fig. 190). Natürlich

wäre es auch möglich, daß die Zwillingsebene nur eine Gleitspiegelebene ist.

Ein Teil der trigonalen Kristalle besitzt hexagonale Identitätsgitter. Das Elementargitter setzt sich dann über die Zwillingsgrenze hinaus homogen fort, wenn die c-Achse Zwillingssachse wird. (Eine gleichzeitig zwei- und dreizählige Achse wird eine hexagonale Achse.) Derartige Zwillinge nach $[0001]$ findet man beispielsweise häufig beim trigonal enantiomorph kristallisierenden Quarz (SiO_2). Sie stellen Verwachsungen zweier Rechts- oder zweier Linksquarze dar; das Gesetz heißt Dauphinéer Gesetz. (Siehe Fig. 191 a.) (Rechtsquarz ein Quarz mit rechtem, Linksquarz ein Quarz mit linkem Trapezoeder.)

Stehen ein Rechts- und ein Linksquarz spiegelbildlich zueinander in bezug auf eine Ebene $(11\bar{2}0)$, die in der rhomboedrischen Holoedrie Symmetriecharakter besitzt, so nennt man das Zwillingsgesetz Brasilianer Gesetz. (Siehe Fig. 191 b.)

Es ist ohne weiteres verständlich, daß die in jeder meroedrischen Kristallklasse möglichen (nicht notwendig immer auftretenden) meroedrischen Zwillingsgesetze erster Ordnung ohne weiteres angegeben werden können. Das verzwillingte Gesamtindividuum sucht gewissermaßen die Symmetrieelemente wieder zu erlangen, die durch die Meroedrie verloren gegangen sind.

b) Höhere Ordnung. Voraussetzung für Zwillingsgesetze dieser Art ist, daß senkrecht zu der Zwillingsebene eine rationale Kante (einfache Gitterlinie), oder senkrecht zu der Zwillingssachse eine einfache

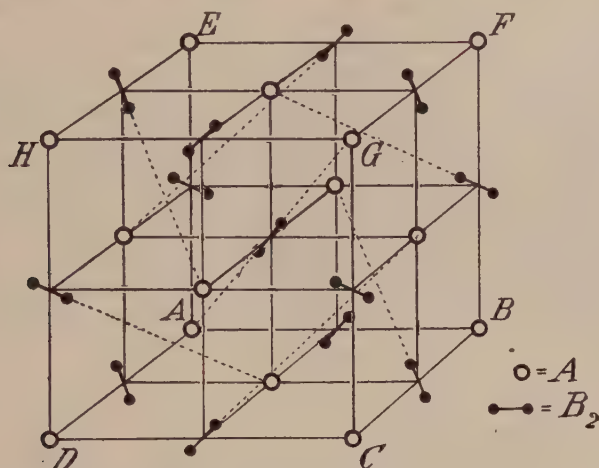


Fig. 189. Atomverteilung im Elementarwürfel des Typus Pyrit (nach Bragg). A = Fe; B = S.

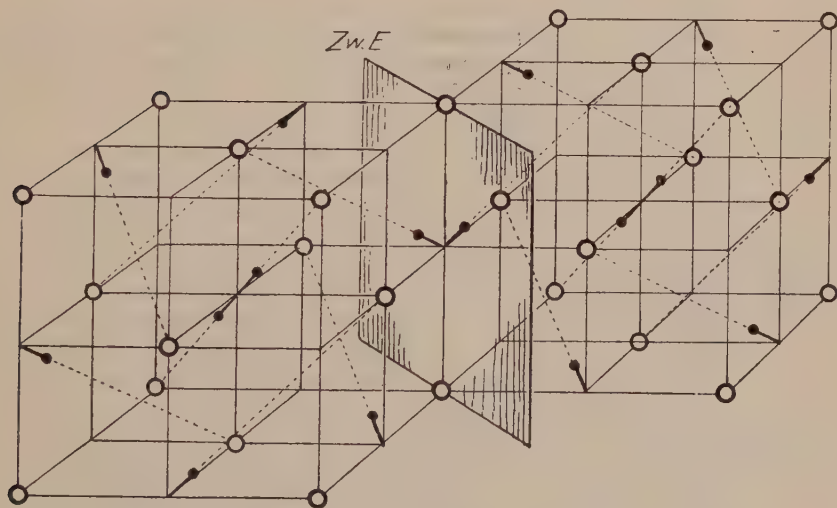


Fig. 190. Zwei Elementarwürfel des Pyrites in Zwillingstellung nach einer Fläche $(1\bar{1}0)$.

Kristallfläche (einfache Netzebene) liegt, ohne daß alle Identitätsabstände über die Zwillingsgrenze hinaus ihre Richtung beibehalten. Es bleibt daher erst ein multiples Gitternetz, dieses aber streng, über die Zwillingsgrenze hinaus homogen. Besonders häufig findet man derartige Zwillinge im rhomboedrischen und kubischen Kristallsystem.

Stellt man das rhomboedrische Raumgitter in der Form des hexagonalen Elementarparallelepipedes dar, so resultiert die Fig. 192. Die Ebene (0001) ist nur für die äußere Umgrenzung, nicht aber für die innen gelegenen identischen Punkte

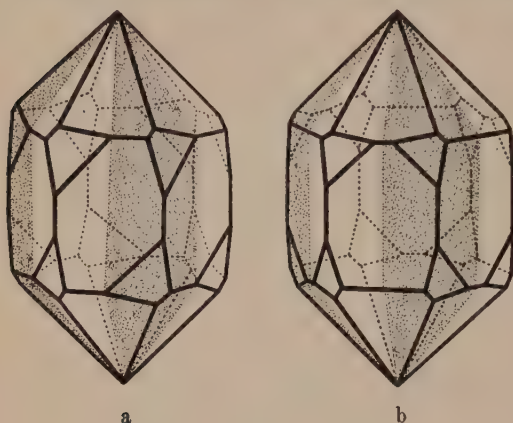


Fig. 191. Quarzzwillinge.

a = Dauphinéer Gesetz $[0001]$ = Zwillingssachse.
b = Brasilianer Gesetz $(11\bar{2}0)$ = Zwillingsebene.

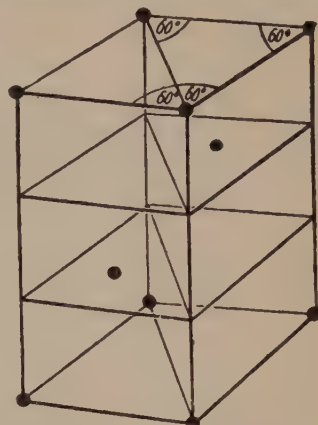


Fig. 192. Hexagonales (dreifach-primitives) Elementarparallelepiped bei rhomboedrischer Translationsgruppe. (Siehe Seite 77.)

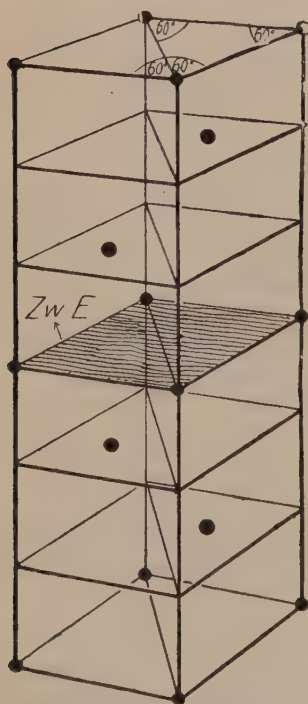


Fig. 193. Meroedrische Zwillinge höherer Ordnung nach der Basis bei rhomboedrischer Translationsgruppe.

Symmetrieebene. Kein in einer derartigen Translationsgruppe kristallisierender Kristall kann daher eine Basis-symmetrieebene besitzen. Wenn nun zwei dreifach-primitive, hexagonale Elementarparallelepipede, wie Fig. 193 zeigt, spiegelbildlich zur Basisebene stehen und jedes normal weiter wächst, entsteht ein meroedrischer Zwilling dritter Ordnung nach (0001). Die nur den dritten Teil der identischen Punkte umfassenden Translationsnetze bleiben über die Zwillingsgrenze hinaus homogen.

Der Würfel der kubischen Klassen ist, wie wir sahen, nichts anderes als ein Rhomboeder mit $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die Fig. 193 gilt daher (mit besonderem Verhältnis $a:c$) auch für Zwillinge nach (111) kubischer Kristallarten. Die senkrecht zu einer trigonalen Achse stehende Fläche ist ja hier die Oktaederfläche, bzw. Tetraederfläche (Spinellgesetz).

Aber auch senkrecht zu irgendeiner (einfachen) Kristallfläche liegt bei kubischer Kristallisation eine rationale Kante, so daß bei Zwillingen nach dem Zwillingsebenengesetz stets meroedrische Zwillinge höherer Ordnung resultieren.

2. Pseudomeroedrische Zwillinge

Ein (elementares oder multiples) Gitter bleibt über die Zwillingsgrenze hinaus nicht genau, aber nahezu homogen.

Die Einzelindividuen der Zwillinge können sich aber auch durchkreuzen, sie sind gewissermaßen durcheinander gewachsen. Es sind das Durchwachsungs- oder Penetrationszwillinge (Fig. 197).

Diese Durchwachsung kann eine so innige sein, daß, wie beispielsweise beim Quarz, der Zwillingkristall wie ein einfacher Kristall aussieht von nun, der Zwillingsbildung entsprechender, höherer Symmetrie (Fig. 191). (Ergänzungszwilling.)

Die Grenzfläche zwischen den Einzelindividuen verläuft dann oft (besonders bei pseudomeroedrischen Zwillingen erster Ordnung) ganz unregelmäßig. Die sogenannten Zwillingsnähte auf den einheitlich erscheinenden Flächen sind nicht selten durch

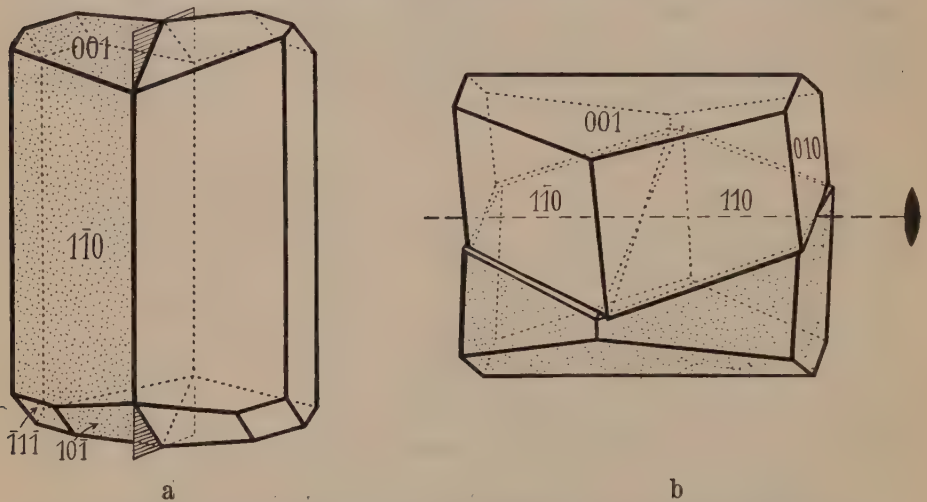


Fig. 195. Korrespondierende Zwillingsbildungen bei den Plagioklassen.
a = Albitgesetz (Zwillingsfläche $\{010\}$). b = Periklinggesetz (Zwillingsachse $[010]$).

daran absetzende Kombinationsstreifung erkenntlich, manchmal auch durch spiegelbildlich zueinander stehende, sogenannte fiederförmige Kombinationsstreifungen.

Im allgemeinen sind aber Zwillingsbildungen durch einspringende Winkel charakterisiert, die an einem von natürlichen Flächen begrenzten Einzelindividuum nicht auftreten können. Handelt es sich um Zwillinge nach dem Zwillingsebengesetz, so erhält man die Lage der Zwillingsebene (oder unter Umständen einer darauf senkrechten Ebene), indem man den von zwei gleichwertigen Flächen beider Individuen gebildeten Winkel halbiert.

Die Zwillinge können sich auch wiederholen. Bleibt immer ein und dieselbe parallele Fläche Zwillingsfläche, so entstehen die polysynthetischen Zwillinge- oder Viellingsbildungen. Jedes dritte Individuum ist dem ersten wieder parallel gelagert (Fig. 198). Die Einzellamellen können dabei mikroskopische Dimensionen besitzen. Da, wo die ein- und ausspringenden Winkel auftreten, erscheint die resul-

tierende Gesamtfläche gerieft. Das ist die sogenannte Zwillingsriefung oder Zwillingsstreifung, die von den Kombinationsstreifungen unterschieden werden muß. Es läßt sich denken, daß diese Lamellen immer dünner und dünner, sogar submikroskopisch dünn werden können. Ist der Einzelkristall scheinbar höher symmetrisch und die Pseudosymmetrieebene Zwillingssebene, so resultiert schließlich als polysynthetische Bildung ein Sammelindividuum vom Charakter dieser höheren Symmetrie, das nicht einmal mikroskopisch mehr als Viellingsbildung erkannt werden kann.

Bei Feldspäten, insbesondere bei Kalifeldspat $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$ kennt man in bezug auf die Dimensionsverhältnisse der Lamellen alle Übergänge vom Grobmakroskopischen zum Submikroskopischen. Der normale Kalifeldspat (Orthoklas, Adular,

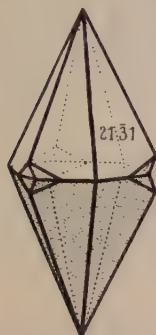


Fig. 196. Berührungszwilling von Calcit nach (0001).

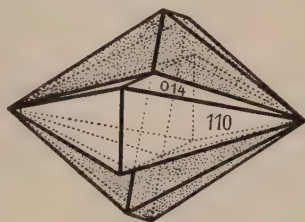


Fig. 197. Durchwachsungszwilling. Arsenkies (rhombisch) nach (101).

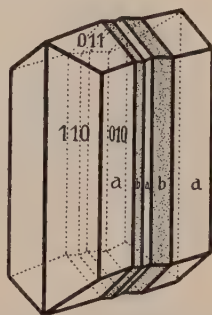


Fig. 198. Polysynthetische Viellingsbildung. Aragonit (rhombisch). Zwillingssebene = $(1\bar{1}0)$.

Sanidin) ist monoklin. Der sogenannte Mikroklin von gleicher Zusammensetzung erweist sich aber (wie die Plagioklase) als triklin pseudomonoklin ($\angle (001)/(010) = 89^\circ 40'$ statt 90°). Er ist jedoch fast stets polysynthetisch nach dem Albitgesetz (Zwillingsfläche = (010)) verzwillingt und bildet häufig Sammelindividuen, die erst mikroskopisch als nicht einfach monoklin erkannt werden. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß Orthoklas und Sanidin ähnliche, jedoch submikroskopische Sammelindividuen sind.

Derartige Bildungen heißen mimetisch. Bleibt bei erneuter Zwillingsbildung das Zwillingsgesetz ebenfalls konstant, ist aber die neue Zwillingsfläche eine mit der ersten nicht parallele, jedoch gleichwertige Fläche, so entstehen sogenannte Wendezwillinge (Drillinge, Vierlinge usw.) (Fig. 199).

So können beispielsweise in rhombisch pseudohexagonalen Kristallen (110) und $(1\bar{1}0)$ Zwillingsflächen sein. Da wegen der Pseudohexagonalität der Winkel $(010)/(110)$ als Normalenwinkel beinahe $= 60^\circ$ ist, entstehen nahezu (praktisch ganz) geschlossene Formen von hexagonalem äußeren Habitus. (Aragonit $[\text{CO}_3]\text{Ca}$, Witherit $[\text{CO}_3]\text{Ba}$, Cordierit usw.)

Fehlt die Fläche (010) , so fehlen auch die einspringenden Winkel. Die Erscheinungsform ist einfach hexagonal. Auch das sind dann mimetische Bildungen.

Es gibt eine Reihe von äußerlich höher symmetrisch erscheinenden Kristallen, die sich mikroskopisch als sehr mannigfach verzwilligte Aggregate erweisen. So ist der in scheinbarem Ikositetraeder $\langle 211 \rangle$ kristallisierende Leucit $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_K^{\text{Al}}$ aus vielen monoklinen oder rhombischen Lamellen aufgebaut, die wohl pseudokubisch sind und bei denen die $\langle 110 \rangle$ -Ebenen (kubisch aufgefaßt) Zwillings Ebenen darstellen. Ähnlich verhalten sich der in Pseudowürfeln kristallisierende Perowskit $([\text{TiO}_3]\text{Ca})$, der Boracit $2 [\text{B}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3] \text{Mg}_3 \cdot \text{MgCl}_2$ (Fig. 200, 201) und andere Mineralien mehr. Die Winkelmessungen ergeben dann auch kleine Abweichung der Werte gegenüber einer streng kubischen Form. Bei Besprechung des Polymorphismus wird auf diese Erscheinung zurückzukommen sein.

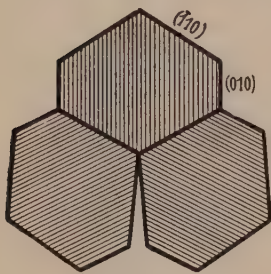


Fig. 199. Wenzelzwillinge rhombischer, pseudohexagonaler Kristalle (z. B. Aragonit).
(Schnitt nach Basis.)

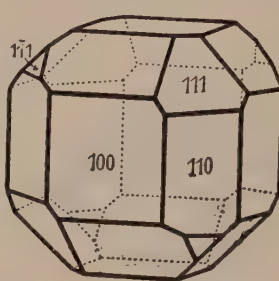


Fig. 200. Pseudokubisches (hemimorphes) Sammelindividuum von Boracit.

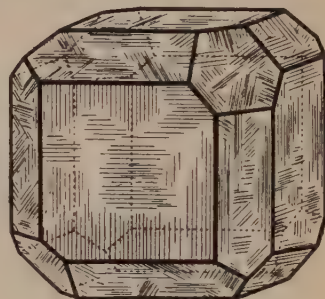


Fig. 201 wie Fig. 200 mit Andeutung der Zwillingsbildung.

Eine Kristallart kann aber nicht nur nach einem, sondern nach mehreren Gesetzen Zwillingsbildungen gestatten. Es können so komplizierte Zwillingsaggregate oder Zwillingsstöcke höheren Grades gebildet werden. Ein einfaches Beispiel stellt Scheelit $([\text{WO}_4]\text{Ca})$, tetragonal paramorph dar (Fig. 302). Er weist meroedrische Zwillingsbildung nach $\langle 100 \rangle$ bzw. $\langle 110 \rangle$ auf, wodurch die scheinbare Symmetrie der tetragonal holoeedrischen Klasse erreicht wird.

Komplizierter sind Zwillingsbildungen bei manchen Zeolithen, beispielsweise beim Phillipsit (wasserhaltiges (Ca-Al-Silikat) (Fig. 202a—c).

Der Einzelkristall ist monoklin, tritt aber stets mindestens nach dem Zwillingengesetz: $(001) =$ Zwillings Ebene als rhombisch erscheinender Durchkreuzungszwilling auf (Fig. 202a). Zwei derartige Gesamtindividuen bilden dann einen Durchkreuzungszwilling nach (011) (Fig. 202b).

Die Durchkreuzungszwillinge zweiten Grades bilden ihrerseits nicht selten neue Durchkreuzungsdrillinge nach (110) (Fig. 202c).

Mikroskopisch findet man fernerhin häufig triklone Alkalifeldspäte (Mikroklin usw.) nach dem Albit- und hie und da auch nach dem Periklingesetz verzwilligt, wobei zwei Lamellensysteme sich durchkreuzen.

Während einige Mineralien fast stets verzwillingt sind, hat man andere noch nie in Form von Zwillingbildungen vorgefunden. In wieder anderen Fällen sind gewisse Zwillingsgesetze einer Substanz an bestimmten Fundorten besonders häufig; die Abhängigkeit von den Entstehungsbedingungen und dem Zustande der Mutterlauge macht sich auf diese Weise bemerkbar.

Kommen an einem Orte Zwillingskristalle und einfache Kristalle im gleichen paragenetischen Verhältnis vor, so sind die Zwillingskristalle in der Regel bedeutend größer als die Einzelkristalle.

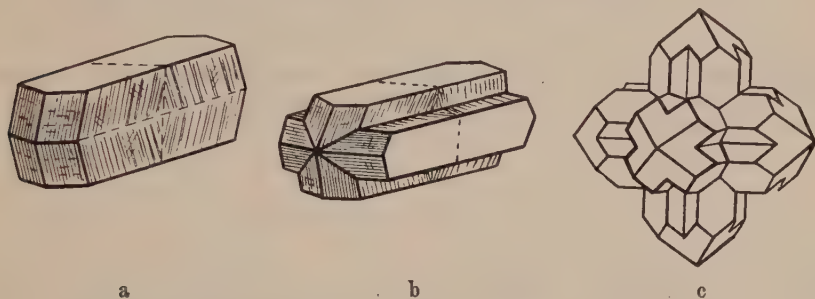


Fig. 202. Zwillingstöcke von Phillipsit. a Zwillinge nach (001); b diese verzwillingt nach (011); c diese letztern verzwillingt nach (110).

So gibt *Becke* an, daß im Quarzporphyr von Val Floriana in Südtirol das mittlere Gewicht der einfachen Orthoklaskristalle 3,18 g, das der Zwillinge nach (100) 6,56 g ist.

Kreutz fand auf Kalkspatstufen folgende Volumenzahlen:

	Volumen in ccm	
	einfache Kristalle	Zwillinge
Moldava: Banat	0,07—0,08	3,4—4,9
Derbyshire: England	0,107	2,17
Ofen: Ungarn	0,06	3,09
New Jersey: Amerika	0,005	0,16—0,168

Die Zwillingskristalle zeigen gegenüber den Einzelkristallen besonders längs der Zwillingsgrenze vermehrtes Wachstum, und zwar in solchen Richtungen, in denen gemeinsame Kantenrichtungen der beiden Individuen in die Umgebung ausstrahlen. (*Becke, Kreutz.*)

So sind Orthoklaszwillinge nach dem Karlsbader Gesetz (Zwillingsebene (100), Verwachsungsebene (010)) meist dicktafelig nach (010), während Zwillinge der gleichen Substanz nach dem Manebacher Gesetz (Zwilling- und Verwachsungsebene (001)) tafelig nach (001) sind. Längs der Zwillingsgrenze stehen den in der Lösung befindlichen Teilchen zwei Möglichkeiten der vollkommen parallelen Orientierung mit schon fixierten Teilchen zur Verfügung. Außerdem summieren sich die Einflüsse in den Richtungen, die beiden Einzelindividuen gemeinsam sind. Die Fixierung wird somit hier rascher erfolgen als da, wo nur ein einfacher Kristallkeim vorhanden ist. Dadurch wird auch die Diffusionsströmung in Richtung auf die Verwachsungsfläche zu beschleunigt (*Becke*). (Siehe auch Wachstum im Kapitel Kristallchemie.)

Tabelle 12. Wichtige

Kristallklasse	Meroedrische Zwillinge
Triklin holuedrisch . . .	—
Monoklin hemiedrisch . .	möglich wären Zwillinge nach [010]
Monoklin holuedrisch . .	—
Rhombisch hemimorph . .	nach (001) Kieselzinkerz (Hemimorphit)
Rhombisch holuedrisch . .	—
Rhomboedrisch (Trigonal) hemimorph	möglich nach (0001); Pyrargyrit nach [0001] und horizontalen Achsenrichtungen; nach (11 $\bar{2}$ 0) Pyrargyrit
Rhomboedrisch (Trigonal) enantiomorph	nach [0001] Quarz, Dauphinéer Gesetz; nach (11 $\bar{2}$ 0) Quarz, Brasilianer Gesetz; nach (0001) Zinnober
Rhomboedrisch paramorph	nach (10 $\bar{1}$ 0) Dolomit; nach (11 $\bar{2}$ 0) Dolomit
Rhomboedrisch holuedrisch	nach (0001) Kalkspat, Chabasit, Eisenglanz
Tetragonal paramorph . .	nach (100), bzw. (1 $\bar{1}$ 0) Scheelit
Tetragonal hemiedr. II. Art	nach (001), bzw. (100) Kupferkies
Tetragonal holuedrisch . .	—
Hexagonal holuedrisch . .	—
Kubisch tetartoedrisch . .	nach (112) Ba(NO ₃) ₂
Kubisch paramorph . . .	nach (110) Pyritgruppe (Eisernes Kreuz)
Kubisch hemimorph . . .	nach (100) Diamant (Diamantgesetz)
Kubisch holuedrisch . . .	vorwiegend nach (111) Fluorit, Magnetit, Spinell (Spinellgesetz)

Zum Schlusse dieses Abschnittes sind in Tabelle 12 einige wichtige Zwillingsgesetze zusammengestellt. Man wird leicht die auf Seite 178 erwähnten Regeln bestätigt finden.

b) Die gesetzmäßigen Verwachsungen ungleichartiger Kristalle

Die Molekular- und Kristallbindungskräfte wirken oft nicht nur auf gleichartige Teilchen orientierend, das Kraftfeld ist auch bei der

Zwillingsbildungen

Pseudomeroedrische Zwillinge

nach (100) Disthen; nach (010) Plagioklasse: Albitgesetz;
 nach [010] Plagioklasse: Periklingesetz. Ferner gleiche Gesetze wie Orthoklas.
 nach (100) Skolezit.
 nach (100) Orthoklas: Karlsbader Gesetz (Verwachsungsfläche meist 010)); Augit,
 Hornblende, Epidot, Gips, Malachit.
 nach (001) Orthoklas: Manebacher Gesetz; Titanit (Berührungs- und Durchkreuzungs-
 zwillinge); Desmin, Phillipsit, Harmotom, Chlorit.
 nach (021) Orthoklas: Bavenoer Gesetz; nach (011) und (110) Phillipsit, Harmotom;
 nach (101) Gips (Schwalbenschwanzzwillinge); nach Kantennormalengesetz Glimmer.

nach (110)pseudohexagonal: Aragonit, Witherit, Strontianit, Cerussit, Kupferglanz, Cordierit;
 nach (110) teils pseudotetragonal: Bournonit; ferner nach (110) Markasit;
 nach (011) Manganit; nach (101) Markasit, Arsenkies;
 nach (031) Chrysoberyll pseudohexagonal; nach (032) Staurolith, nahezu senk-
 rechte Durchkreuzungszwillinge;
 nach (112) Kupferglanz; nach (232) Staurolith, schiefe Durchkreuzungszwillinge.
 nach (1011) Pyrargyrit.

nach (1122) Quarz, Japaner Gesetz.

nach (0221) Dolomit; nach (1011) Dolomit.
 nach (0112) Kalkspat, oft polysynthetisch; nach (1011) Kalkspat, Korund, Eisenglanz;
 selten nach (0221) Kalkspat.

nach (101) Kupferkies; nach (111) Kupferkies.
 nach (101) Rutil, Zirkon, Zinnstein; nach (031) seltener Rutil.
 nach (1016) Tridymit.

Orientierung von Teilchen anderer Substanzen wirksam. Es entstehen dann die allerdings nicht zu häufigen gesetzmäßigen Verwachsungen ungleichartiger Kristalle.

Einige Beispiele seien erwähnt. Leicht verständlich sind sie, wenn die Elementargitter beider Substanzen einander ähnlich sind.

So kristallisieren $[\text{CO}_3]\text{Ca}$ und $[\text{NO}_3]\text{Na}$ rhomboedrisch mit den Achsenverhältnissen $a:c = 1:0,8543$, bzw. $1:0,8297$.

Bringt man ein Kalkspatrhomboeder, $[\text{CO}_3]\text{Ca}$, in eine übersättigte Natriumnitratlösung, so lagern sich auf Kanten und Flächen in paralleler Stellung fast

genau gleichgestaltete Salpeterhombroeder $[\text{NO}_3]\text{Na}$ ab. Albit $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$ und Orthoklas $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$ sind trotz des Unterschiedes in der Kristallklassenzugehörigkeit (triklin pseudomonoklin und monoklin) sehr ähnlich gebaut.

Albit $a:b:c = 0,6335:1:0,5577$; $\alpha = 94^\circ 3'$, $\beta = 116^\circ 29'$, $\gamma = 88^\circ 9'$;
 Orthoklas $a:b:c = 0,6586:1:0,5558$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116^\circ 7'$, $\gamma = 90^\circ$.



Fig. 203. Gesetzmäßige Verwachsung von Staurolith mit Disthen.

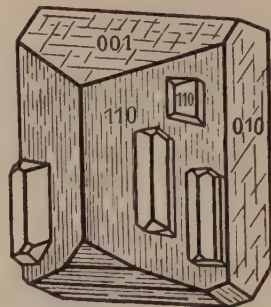


Fig. 204. Gesetzmäßige Verwachsung von Albit mit Orthoklas.

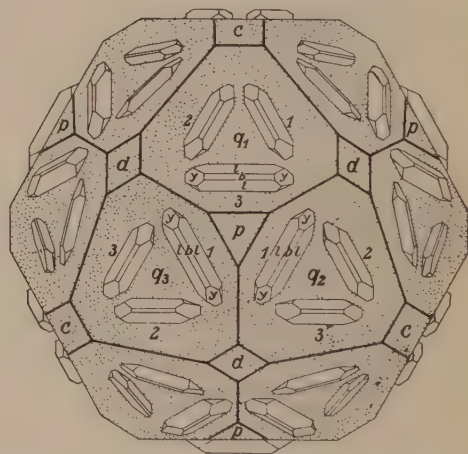
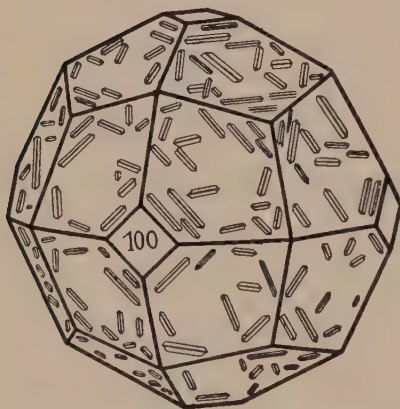


Fig. 205 und 206. Topaskristalle in, bzw. auf Granat gesetzmäßig angeordnet. $\langle 211 \rangle$ = Hauptform des Granates. $\langle 100 \rangle = c$, $\langle 110 \rangle = d$ und $\langle 111 \rangle = p$ sind als weitere Bezugsflächen angegeben. Beim Topas ist $b = \langle 010 \rangle$; $l = \langle 120 \rangle$; $y = \langle 021 \rangle$.
 (Nach Cohn, Goldschmidt, Schröder).

Beide finden sich oft in Verwachsungen mit gemeinsamer (010) -Ebene und paralleler Kante $[001]$ Fig. 204.

Schließlich könnte man zu den gesetzmäßigen Verwachsungen ungleichartiger, aber sehr nahe verwandter Substanzen auch die zonar gebildeten Mischkristalle rechnen. (Siehe Kapitel über Isomorphismus.)

Weitere, genetisch leicht zu verstehende gesetzmäßige Verwachsungen sind zwischen polymorphen Modifikationen ein und derselben chemischen Substanz aufgefunden worden. Diese Phaenomene können erst später (Kristallchemie) besprochen werden.

Man kennt aber auch gesetzmäßige Verwachsungen von chemisch und kristallographisch sehr fernstehenden Substanzen, z. B. Disthen, triklin ($[\text{SiO}_3] \text{Al}_2$) und Staurolith, rhombisch (Eisenalumosilikat) (gemeinsame Zone $[001]$ und ein gemeinsames Flächenpaar) Fig. 203, Rutil (tetragonal TiO_2) und Eisenglanz (rhomboedrisch Fe_2O_3) ($[001]$ von Rutil fast \parallel einer Zwischenachse von Eisenglanz, (100) Rutil $\parallel (0001)$ Eisenglanz) und von einer Reihe anderer Substanzen (Fig. 205, 206).

c) Die Kristallausbildung und die Kristallaggregate

Allseitig von Wachstumsflächen begrenzt können nur Kristalle sein, die sich in einer Mutterlauge schwebend oder dann in einem nachgiebigen Medium ausgebildet haben. Sie erscheinen als eingewachsene, idiomorphe oder automorphe Mineralien.

Haben sie sich auf einer Unterlage aufsitzend in einen freien Raum entwickelt, so heißen sie aufgewachsen. Sie sind nicht vollständig von Wachstumsflächen begrenzt (hypidiomorph, autallotriomorph). Kristallaggregate dieser Form heißen Drusen oder, wenn der Hohlraum rundlich ist, Geoden, Mandeln. Die Freiheit der Gestaltentwicklung ist hier schon eine teilweise begrenzte. Durch das gleichzeitige Wachstum vieler Kristalle in einer Mutterlauge oder in einem durch Lösungsumsatz sich verändernden Gestein wird der gleiche Effekt erzielt. Es entstehen schließlich Kristalle ohne Eigenbegrenzungen (xenomorphe oder allotriomorphe Kristalle). Dabei wird aber die von der Richtung abhängige Wachstumsgeschwindigkeit dennoch die allgemeine Formausbildung beeinflussen, und es lassen sich sehr häufig gerade an solchen „unvollkommenen“ Kristallen die für eine Kristallart wichtigsten Flächennormalen- oder Kantenrichtungen wiedererkennen.

Die Ausbildung ist nach allen Richtungen eine mehr oder weniger äquidimensionale (isometrische, körnige Ausbildung), oder sie führt zu säuligen, schilfartigen, stengeligen bis faserigen, blätterigen bis schuppigen Formen. Die Aggregate selbst können parallelstengelig, radialstengelig oder strahlig, verworrenstrahlig, beziehungsweise schuppig sein.

Allseitig radialfaserig und zugleich konzentrisch schalige Bildung mit kugelter Grenzfläche bedingen die oolithische, pisolithische oder sphärolithische Textur. Halbkugelige Bildungen ähnlicher Art führen im Verband zu nierenförmigen bis traubigen Aggregaten. Stalaktitische Bildungen (Eiszapfen usw.) entstehen z. B. durch Verdunstungskristallisation aus einer von einer Decke heruntertropfenden Lösung. Dendritische Formen (wie die Eisblumen am Fenster) entwickeln sich vorzüglich als Überzüge in Klüften oder auf großen Flächen und zeigen oft skelettartige Bildungen mit einem Vorseilen des Kantenwachstums gegenüber dem Flächenwachstum.

Die Kristallgröße ist außerordentlich wechselnd, bleibt aber oft für bestimmte Vorkommnisse ungefähr konstant. Als phanerokristallin

werden Korngrößen bezeichnet, die schon das Einzelindividuum von bloßem Auge erkennen lassen. Ihnen steht die kryptokristalline, dichte Ausbildung entgegen, die selbst mikrokristallin oder mikrokryptokristallin sein kann.

7. Zusammenfassende Übersicht der 32 Kristallklassen

An diese prinzipiellen Erörterungen möge sich hinsichtlich der morphologischen Verhältnisse ein Überblick über die 32 Kristallklassen

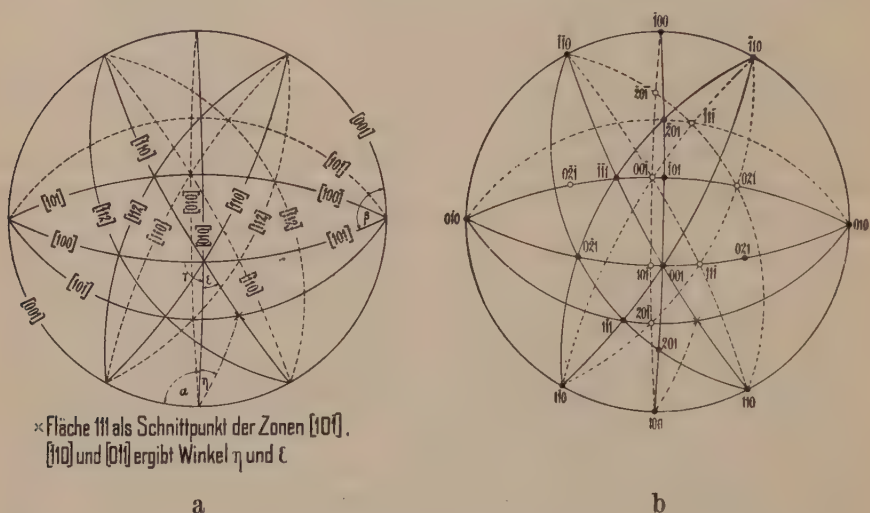


Fig. 207 a, b. Stereographische Projektionsbilder eines triklinen Kristalls (Anorthit) mit a) Zonen-, b) Flächenbezeichnung¹⁾.

anschießen. Es handelt sich lediglich um eine Zusammenfassung der erläuterten Gesetzmäßigkeiten, geordnet nach den Symmetrieverhältnissen. Neue Begriffe treten nicht auf, so daß möglichst kurze und übersichtliche Darstellung die besten Dienste leisten wird.

Gleichzeitig sollen für die einzelnen Klassen Beispiele darin kristallisierender Mineralien oder künstlicher Substanzen angegeben werden. Dabei kann auf die artcharakteristische Flächen- und Zonenentwicklung noch nicht eingegangen werden. Erst im Kapitel Kristallchemie wollen wir der formengeometrischen Betrachtungsweise die genetisch-morphologische gegenüberstellen, dartun, daß das Hauptgewicht nicht auf die Symmetrie- sondern auf die Zonenverhältnisse zu legen ist.

¹⁾ Entsprechend der obern, bzw. der untern Halbkugel sind hier und in einigen der folgenden Projektionsbildern die Bögen der Zonenkreise ausgezogen, bzw. gestrichelt und die Flächenpole durch volle, bzw. leere Kreischen markiert.

a) Triklines System

$a : 1 : c$; $\alpha, \beta, \gamma =$ Artkonstanten. Drei beliebige wichtige Kanten sind Koordinatenachsen. Typus eines stereographischen Projektionsbildes siehe Fig. 207 a, b entsprechend Fig. 214.

Einfachste Berechnung: $\angle \alpha, \beta, \gamma$ aus sphärischem Dreieck (100), (010), (001) als Supplemente der Winkel.

$$\frac{a}{b} = \frac{\sin [^{010}] / [\bar{1}10]}{\sin ([^{010}] / [\bar{1}10] + \gamma)} = \operatorname{tg} \varepsilon \quad \frac{c}{b} = \frac{\sin [^{010}] / [01\bar{1}]}{\sin ([^{010}] / [01\bar{1}] + \alpha)} = \operatorname{tg} \eta.$$

Tabelle 13. Triklines System (Übersicht)

Triklone Hemiedrie

Pediale Klasse

 C_1 (asymmetrisch)

Alle Formen sind Pedien (siehe Fig. 156, Seite 139) mit asymmetrischer Flächensymmetrie.

Auf Fläche und Gegenfläche ungleiches Verhalten oft erkennbar. Verschiedenheit der Ätzfiguren. Polare Pyroelektrizität und optische Aktivität an sich möglich. Enantiomorphe Formen.

Beispiele:

Kaliumdichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ mit $a:b:c = 0,5575:1:0,5511$

$\alpha = 82^\circ 0'$, $\beta = 90^\circ 51'$, $\gamma = 83^\circ 47'$.

d-Strontiumditartrat-Tetrahydrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) $_2\text{SrH}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$a:b:c = 1,2136:1:0,9630$

$\alpha = 66^\circ 53'$, $\beta = 102^\circ 48'$, $\gamma = 105^\circ 40'$.

Triklone Holoedrie

Pinakoidale Klasse

 $\text{Ci}(\text{Z}) \cdot \text{Zu}(\text{hkl})$ gehört $(\overline{\text{hkl}})$

Alle Formen sind Pinakoide (siehe Fig. 157, Seite 139) mit asymmetrischer Flächensymmetrie.

Flächen und Gegenflächen gleichwertig, Ätzfiguren zueinander invers.

Beispiele:

Disthen (Cyanit) = $[\text{SiO}_6]\text{Al}_2$;

$a:b:c = 0,8994:1:0,7090$;

$\alpha = 90^\circ 5\frac{1}{2}'$, $\beta = 101^\circ 2'$, $\gamma = 105^\circ 44\frac{1}{2}'$.

(Fig. 208, 209.)

Axinit = $[\text{SiO}_4]_{\text{Al}_2\text{B}}(\text{Ca}, \text{Mn})_3\text{H}$;

$a:b:c = 0,4921:1:0,4797$;

$\alpha = 82^\circ 54'$, $\beta = 91^\circ 52'$, $\gamma = 131^\circ 32'$.

(Fig. 210, 211.)

Albit (Natronfeldspat)

= $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$;

$a:b:c = 0,6335:1:0,5577$;

$\alpha = 94^\circ 3'$; $\beta = 116^\circ 29'$, $\gamma = 88^\circ 9'$.

(Fig. 212 = Periklintracht;

Fig. 213 = gewöhnliche Albittracht.)

Anorthit (Kalkfeldspat)

= $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}_2}$;

$a:b:c = 0,6347:1:0,5501$;

$\alpha = 93^\circ 13'$, $\beta = 115^\circ 55'$, $\gamma = 91^\circ 19'$.

(Fig. 214, um die Normale zu (010) um 180° gedreht gezeichnet.)

Beispiele für Winkelbeziehungen beim Anorthit:

(100):(010) = $87^\circ 6'$

(100):(201) = $22^\circ 29'$

(100):(110) = $29^\circ 2'$

(100):(201) = $34^\circ 49'$

(100):($\bar{1}10$) = $30^\circ 27\frac{1}{2}'$

(100):(101) = $64^\circ 37'$

(001):(110) = $65^\circ 53\frac{1}{2}'$

(010):(021) = $43^\circ 11\frac{1}{2}'$

(001):($\bar{1}10$) = $69^\circ 20'$

(010):(021) = $47^\circ 24'$

(100):($\bar{1}11$) = $38^\circ 2'$

(100):($\bar{1}11$) = $65^\circ 43\frac{1}{2}'$.

Das triklone Raumgitter ist nicht spezialisiert (siehe Seite 74). In der Hemiedrie sind nur die parallel gleich umgebenen Punkte einander gleichwertig, jede Struktur läßt sich formal als Ineinanderstellung einfacher Raumgitter beschreiben. In der Holoedrie sind Scharen von Symmetriezentren vorhanden, die durch die Punktanordnung nicht verloren gehen dürfen. Massenteilchen mit dem Sitz in Symmetriezentren bilden einfache Gitter (einzählig), während Punkte beliebiger Lage zweizählige Gitterkomplexe formen (siehe Seite 172). Unter Umständen kann man bei pseudosymmetrischer Struktur die Elementarparallelepipede auch flächen- oder innenzentriert wählen. So läßt sich die Struktur von CuO-Tenorit als deformierte Steinsalzstruktur beschreiben mit (siehe Seite 114, Fig. 141)

Cu in $[000]$ $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$, O in $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ $[\frac{1}{2}00]$ $[0\frac{1}{2}0]$ $[00\frac{1}{2}]$ bei

$a = 3,74 \cdot 10^{-8}$ cm, $b = 4,67 \cdot 10^{-8}$ cm, $c = 4,67 \cdot 10^{-8}$ cm

$\alpha = 85^\circ 21'$

$\beta = 86^\circ 25'$

$\gamma = 93^\circ 35'$

Trikline Kristalle sind überhaupt nicht selten pseudohöher-symmetrisch, wobei naturgemäß alle andern Systeme in Frage kommen können (z. B. Tenorit in weiterem Sinne pseudokubisch, die triklinen Feldspäte in erster Linie pseudomonoklin).

Als Zwillings Ebenen oder Zwillingsachsen können irgendwelche wichtigen Flächen, bezw. Kanten fungieren. Es kommen ihnen dann, da man auf sie auch bei der Aufstellung Rücksicht nimmt, relativ einfache Symbole zu.

Beispiele für Zwillingsbildungen siehe die Fig. 215, 216 auf Seite 195. Die korrespondierenden Zwillinge der triklinen Feldspäte (Albit bis Anorthit) sind in Fig. 195 a, b, Seite 184 dargestellt. Es gibt noch eine ganze Reihe von Zwillingsverwachsungen bei diesen wichtigen Silikaten, z. B. nach $(001) = \text{Manebacher Gesetz}$, nach $(021) = \text{Bavenoer Gesetz}$. Bei unvollständiger Ausbildung können die triklinen Kristalle je nach ihrem besonderen Wachstumsbestreben nahezu isometrische, stengelige oder blätterige Entwicklung aufweisen.

Trikline Kristalle

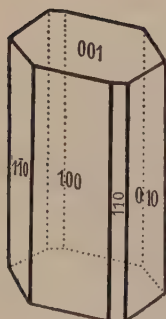
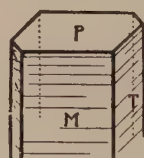


Fig. 208.

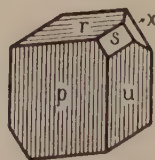


T - (010)

P - (001)

M - (100)

Fig. 209.



p - (110)

r - (111)

Fig. 211.

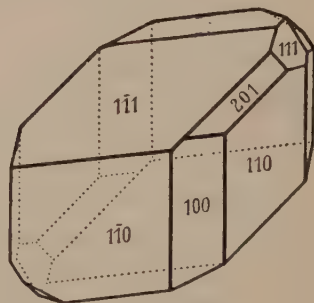


Fig. 210.

Fig. 208. Disthen, Kombination der Pinakoide $\langle 001 \rangle \langle 100 \rangle \langle 010 \rangle \langle 110 \rangle \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$.

Fig. 209. Disthen, gleiche Kombination ohne $\langle 110 \rangle$, eingezeichnete Streifung.

Fig. 210. Axinit, Kombination der Pinakoide $\langle 100 \rangle \langle 110 \rangle \langle 110 \rangle \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle \langle 201 \rangle \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$.

Fig. 211. Axinit, Kombination der Pinakoide $\langle 110 \rangle \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle \langle 201 \rangle \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ mit eingezeichneter Streifung.

Tabelle 14. Monoklines System (Übersicht)

Flächenlage	Monokline Hemimorphie Sphenoidische Klasse $C_2 (1\bar{1}0)$	Monokline Hemiedrie Domatische Klasse $C_2 (1SE)$	Monokline Holoedrie Prismatische Klasse $C_{2h} (101SE + Z)$
100	Vorderes Hauptpinakoid F. S. ¹⁾ asymmetrisch	Vorderes, positives Pedion (100) Hinteres, negatives Pedion ($\bar{1}00$) F. S. monosymmetrisch (C_2)	Vorderes Hauptpinakoid F. S. monosymmetrisch (C_2)
010	Seitliches positives Pedion (010) Seitliches negatives Pedion (0 $\bar{1}0$) F. S. digyrisch (C_2)	Seitliches Hauptpinakoid F. S. asymmetrisch	Seitliches Hauptpinakoid F. S. digyrisch (C_2)
001	Basispinakoid F. S. asymmetrisch	Positives Basispedion (001) Negatives Basispedion (00 $\bar{1}$) F. S. monosymmetrisch (C_2)	Basispinakoid F. S. monosymmetrisch (C_2)
0k1	Sphenoid I. Stellung (Fig. 159, S. 140) F. S. asymmetrisch	Doma I. Stellung (Fig. 158, S. 140) F. S. asymmetrisch	Prisma I. Stellung F. S. asymmetrisch
h01	Pinakoid II. Stellung F. S. asymmetrisch	Pedion II. Stellung F. S. monosymmetrisch (C_2)	Pinakoid II. Stellung F. S. monosymmetrisch (C_2)
hk0	Sphenoid III. Stellung F. S. asymmetrisch	Doma III. Stellung F. S. asymmetrisch	Prisma III. Stellung F. S. asymmetrisch
hkl	Sphenoid IV., allgemeiner Stellung F. S. asymmetrisch	Doma IV., allgemeiner Stellung F. S. asymmetrisch	Prisma IV. Stellung (Fig. 163, S. 144) F. S. asymmetrisch
Bemerkungen	Rechte und linke enantiomorphe Formen. Polare Pyroelektrizität und optische Aktivität an sich möglich. Enden der b-Achse verschieden.	Polare Pyroelektrizität nach Richtung [u0w] möglich. Zerfall der Prismen der Holoedrie in zwei ungleichw. Domen charakterist.	Allgemeine Flächenzugehörigkeit: 1. (hkl), 2. (hkl), 3. (hkl), 4. (hkl), in der Hemimorphie nur 1 und 2, in der Hemiedrie nur 1 und 3.

1) F. S. = Flächensymmetrie.

Diese Winkel werden erschlossen aus den rechtwinkligen sphärischen Dreiecken (100) (011) (001) und (001) (110) (100).

Beispiel für Winkelbeziehungen bei Diopsid (Augit) entsprechend Fig. 221

$$(100):(110) = 46^{\circ} 25' \quad (001):(\bar{1}11) = 42^{\circ} 2'$$

$$(100):(001) = 74^{\circ} 10' \quad (001):(\bar{2}21) = 65^{\circ} 21'$$

$$(001):(111) = 33^{\circ} 49\frac{1}{2}'$$

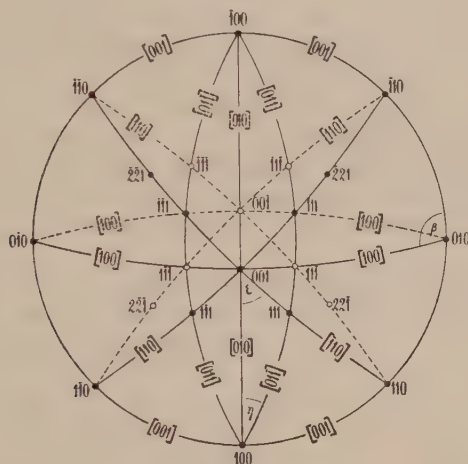


Fig. 217. Stereographisches Projektionsbild eines monoklinen Kristalles (Diopsid).

Beispiele:

Monoklin-hemimorph:

d- und l-Weinsäure $[\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]_2$; $a:b:c = 1,2747:1:1,0266$; $\beta = 100^{\circ} 17'$.

Saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; $a:b:c = 1,2595:1:0,8782$; $\beta = 103^{\circ} 30'$.

Monoklin-hemiedrisch:

Skolezit (wasserhaltiges Ca-Al-Silikat); $a:b:c = 0,9764:1:0,3434$; $\beta = 90^{\circ} 42'$.

Monoklin-holoedrisch:

Orthoklas (Kalifeldspat) = $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$; $a:b:c = 0,6586:1:0,5558$; $\beta = 116^{\circ} 7'$. (Fig. 218–220.)

Diopsid = $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{CaMg}}$; $a:b:c = 1,0921:1:0,5893$; $\beta = 105^{\circ} 50'$. (Fig. 221.)

Gewöhnlicher Augit, auch Pyroxen genannt (ähnlich Diopsid, Al-haltig). (Fig. 222.)

Hornblende = Amphibol $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{R}_2}^{\text{II}}$ oft Al-haltig. (Fig. 223)

$$a:b:c = 0,53:1:0,29; \beta = 104^{\circ} 58'.$$

Epidot = $[\text{SiO}_4]_{\text{FeOH}}^{\text{Al}_2} \text{Ca}_2$; $a:b:c = 1,5787:1:1,8036$; $\beta = 115^{\circ} 24'$. (Fig. 224–226.)

Biotit = $[\text{SiO}_4]_{\text{KH}_2}^{\text{Al}_2}$ mit $[\text{SiO}_4]_3(\text{Fe}, \text{Mg})_6$; $a:b:c = 0,577:1:3,274$; $\beta = \text{nahe } 90^{\circ}$. (Fig. 227, 228.)

Muskowit = $[\text{SiO}_4]_{\text{KH}_2}^{\text{Al}_2}$; $a:b:c = 0,577:1:3,3128$; $\beta = 89^{\circ} 54'$. (Fig. 229.)

Covellin (Kupferindig) CuS ; nach Stevanovič monoklin, pseudohexagonal wie die Glimmer mit $a:b:c = 0,5746:1:0,6168$; $\beta = 90^{\circ} 46'$, meist jedoch als hexagonal betrachtet. (Fig. 230.)

Titanit (Sphen) = $[\text{SiO}_6]_{\text{Ca}}^{\text{Ti}}$; $a:b:c = 0,4272:1:0,6575$; $\beta = 94^\circ 38'$;

Fig. 231, 232 (Briefkouvvertform), Fig. 232 ungefähr von oben gesehen gezeichnet.

Heulandit (Blätterzeolith) = $[\text{SiO}_6 \cdot 5 \text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 233);

$a:b:c = 0,4035:1:0,4293$; $\beta = 91^\circ 26'$.

Borax (Tinkal) $2[\text{B}_2\text{O}_6]\text{NaH}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $a:b:c = 1,0995:1:0,5629$; $\beta = 106^\circ 35'$;

Fig. 234, um die c-Achse um 180° gedreht gezeichnet.

Gips = $[\text{SO}_4]\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $a:b:c = 0,6899:1:0,4124$; $\beta = 99^\circ 18'$. (Fig. 235, 236.)

Wolframit = $[\text{WO}_4](\text{Fe}, \text{Mn})$; $a:b:c = 0,8300:1:0,8678$; $\beta = 90^\circ 38'$. (Fig. 237.)

Krokoit (Rotbleierz) = $[\text{CrO}_4]\text{Pb}$; $a:b:c = 0,9603:1:0,9159$; $\beta = 102^\circ 27'$.

(Fig. 238.)

Realgar (Rauschrot) = AsS ; $a:b:c = 1,4403:1:0,9729$; $\beta = 113^\circ 55'$. (Fig. 239.)

Die monoklinen Raumgitter lassen sich (siehe Seite 76) auf zwei Typen zurückführen, ein einfaches und ein basisflächenzentriertes Gitter mit je zwei rechten Winkeln. Den Symmetrieelementen entsprechend sind verschieden zählige Punktlagen möglich. Allgemein gibt darüber folgende Zusammenstellung Aufschluß.

Tabelle 15. Punktzähligkeiten in monoklinen Raumsystemen

		Zähligkeit der Punktlagen bei Sitz auf:				
		Drehungsachse ein Freiheits- grad	Spiegelebene zwei Freiheits- grade	Symmetrie- zentrum, kein Freiheitsgrad	Schnittpunkt der drei S.-Elemente kein Freiheitsgrad	Schraubenachse, Gleitspiegelebene oder beliebig
Einfaches monoklines Elementarparallelepiped	Hemimorphie	1	—	—	—	2
	Hemiedrie	—	1	—	—	2
	Holoedrie	2	2	2	1	4
Basisflächenzentriertes monoklines Elementarparallelepiped	Hemimorphie	2	—	—	—	4
	Hemiedrie	—	2	—	—	4
	Holoedrie	4	4	4	2	8

Je nach der speziellen Art des Raumsystems sind eine oder mehrere der vermerkten Zähligkeiten möglich. Auf Symmetrieelementen liegende Teilchen müssen (siehe Seite 170) naturgemäß die Symmetriebedingungen erfüllen; die Wiederholung der nicht daraufliegenden Teilchen hat in der entsprechenden symmetrischen Anordnung zu erfolgen. Als mögliche Verhältnisse in ein und demselben Raumsystem auftretender, verschiedener Punktzähligkeiten sind 1:2:4 zu erwähnen.

Monokline Kristallarten sind recht häufig pseudohexagonal oder pseudokubisch, etwas seltener pseudotetragonal. Manchmal jedoch erstreckt sich diese Annäherung an die Winkelverhältnisse höherer Symmetrie nur auf eine Zone, auch sind genügend Mineralarten bekannt, bei denen eine derartige Zurückführung auf höhere Symmetrie nur mit Zwang möglich ist. Die meisten Zwillingsbildungen lassen sich jedoch in der reichlich vertretenen holoedrischen Klasse als pseudomeroedrische deuten. Mit Ausnahme von $\langle 010 \rangle$ und $[010]$ können hier alle einfachen kristallographischen Elemente Zwillings-elemente werden. Beispiele sind in den Fig. 240 bis 250 zusammengestellt.

Eine große Gruppe monokliner, pseudohexagonaler Mineralarten zeigt tafelige bis blätterige Ausbildung. Dazu gehören die Glimmer: Muskovit und Biotit. Man spricht deshalb auch etwa von glimmerähnlichen Mineralien. Wieder andere monokline Mineralien sind gerne stengelig bis faserig entwickelt wie die Hornblenden, oder mehr kurzsäulig-isometrisch wie manche Augite.

Monokline Kristalle

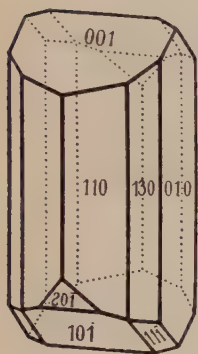


Fig. 218.

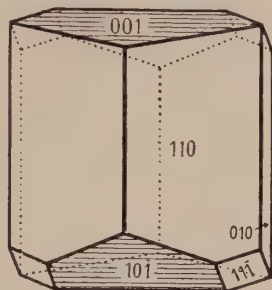


Fig. 219.

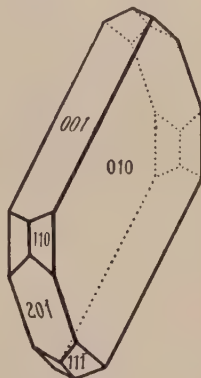


Fig. 220.

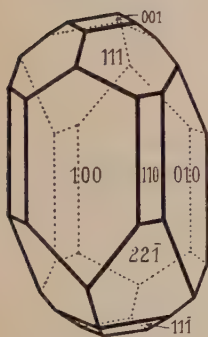


Fig. 221.

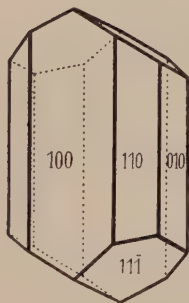


Fig. 222.

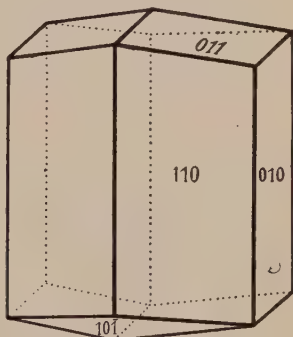


Fig. 223.

- Fig. 218. Orthoklas, Kombination der Pinakoide $\langle 010 \rangle$ $\langle 001 \rangle$ $\langle 101 \rangle$ $\langle 201 \rangle$ mit den Prismen $\langle 110 \rangle$ $\langle 130 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$. Gestreckt nach c-Achse, sogenannter gewöhnlicher Orthoklashabitus.
- Fig. 219. Orthoklas (Adular). Gleiche Kombination ohne $\langle 201 \rangle$ $\langle 130 \rangle$ und mit zurücktretendem $\langle 010 \rangle$. Streifung auf den Pinakoiden $\parallel b$ markiert. Sogenannter Adularhabitus.
- Fig. 220. Orthoklas (Sanidin). Ähnliche Kombination wie Fig. 218 ohne $\langle 130 \rangle$ $\langle 101 \rangle$. Tafelig nach $\langle 010 \rangle$. Diese Ausbildung, sowie die tafelige nach $\langle 001 \rangle =$ Sanidinhabitus.
- Fig. 221. Diopsid, Kombination der Pinakoide $\langle 100 \rangle$ $\langle 010 \rangle$ $\langle 001 \rangle$ mit den Prismen $\langle 110 \rangle$ $\langle 111 \rangle$ $\langle 11\bar{1} \rangle$ $\langle 221 \rangle$.
- Fig. 222. Augit, Kombination der Pinakoide $\langle 010 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ mit den Prismen $\langle 110 \rangle$ $\langle 111 \rangle$.
- Fig. 223. Hornblende, Kombination der Pinakoide $\langle 010 \rangle$ $\langle 101 \rangle$ mit den Prismen $\langle 110 \rangle$ $\langle 011 \rangle$.

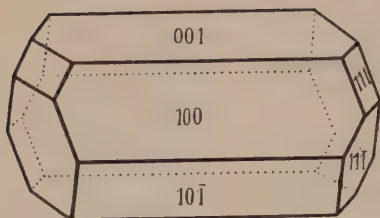


Fig. 224.

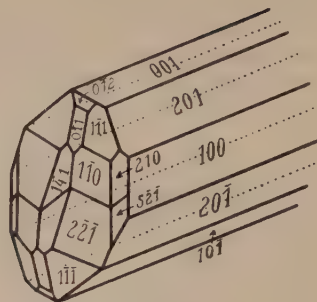


Fig. 225.

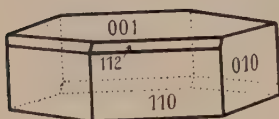


Fig. 227.

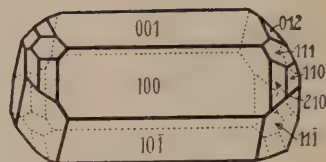


Fig. 226.

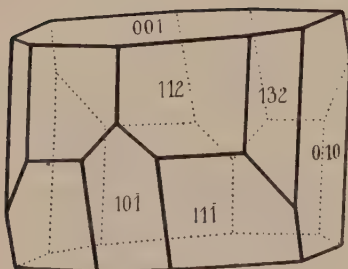


Fig. 228.

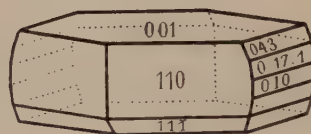


Fig. 229.

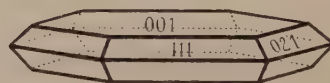


Fig. 230.

Fig. 224 bis Fig. 226. Epidot, Kombination von Pinakoiden $\{h01\}$ mit verschiedenen Prismen. Stengelig nach b -Achse.

Fig. 227 und Fig. 228. Biotit (Dunkler Glimmer). Kombination des Hauptpinakoides $\{001\}$ mit $\{010\} \pm \{101\}$ und mit Prismen. Kristalle meist ausgesprochen tafelig nach $\{001\}$.

Fig. 229. Muskovit (Heller Glimmer). Ähnliche Kombination wie bei Biotit jedoch mit Prismen $\{0h1\}$.

Fig. 230. Covellin. Die Prismen $\{111\}$ $\{11\bar{1}\}$ $\{021\}$ ergeben nahezu eine hexagonale Bipyramide. Vielleicht ist das Mineral wirklich hexagonal.

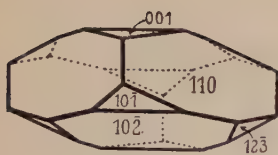


Fig. 231.

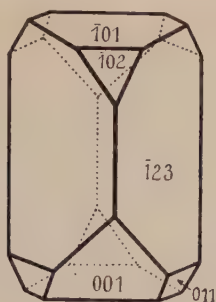


Fig. 232.

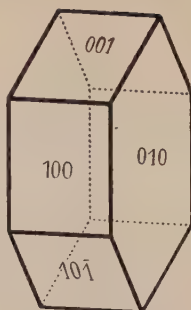


Fig. 233.

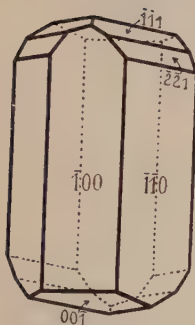


Fig. 234.

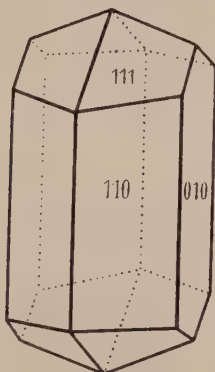


Fig. 235.



Fig. 236.

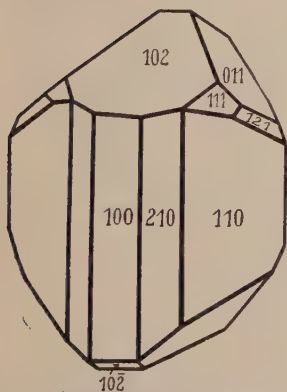


Fig. 237.

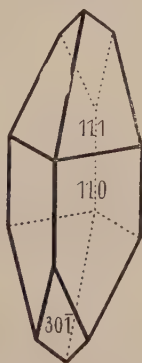


Fig. 238.

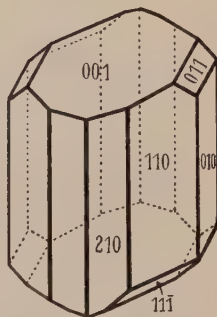


Fig. 239.

- Fig. 231 und Fig. 232. Titanit, Kombination der Pinakoide $\{001\}$ $\{101\}$ $\{10\bar{2}\}$ mit den Prismen $\{123\} \pm \{011\}$ und $\{110\}$. Fig. 232 ungefähr von vorn oben gesehen.
- Fig. 233. Heulandit, Kombination der drei Achsenpinakoide mit dem Pinakoid $\{101\}$.
- Fig. 234. Borax, Kombination der Pinakoide $\{001\}$ $\{100\}$ mit drei Prismen $\{hhl\}$. Von hinten gezeichnet.
- Fig. 235 und Fig. 236. Gips, Kombination des Pinakoids $\{010\}$ mit den Prismen $\{110\}$, $\{111\} \pm \{1\bar{1}1\}$.
- Fig. 237. Wolframit, Kombination der Pinakoide $\{100\}$ $\{102\}$ $\{10\bar{2}\}$ mit den Prismen $\{110\}$ $\{210\}$ $\{111\}$ $\{011\}$ $\{121\}$.
- Fig. 238. Krokoit, Kombination der Prismen $\{111\}$ $\{110\}$ mit dem Pinakoid $\{30\bar{1}\}$.
- Fig. 239. Realgar, Kombination der Pinakoide $\{001\}$ $\{010\}$ mit den Prismen $\{110\}$ $\{11\bar{1}\}$ $\{011\}$ $\{210\}$.

Zwillinge monokliner Kristalle

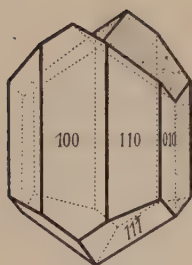


Fig. 240.



Fig. 241.

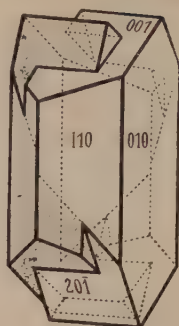


Fig. 242.

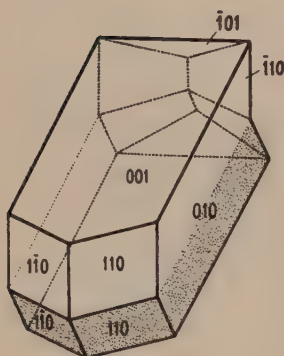


Fig. 243.

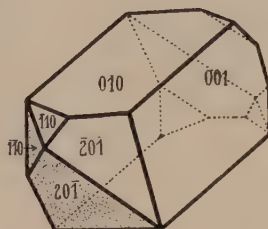


Fig. 244.

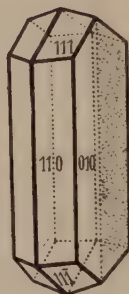


Fig. 245.

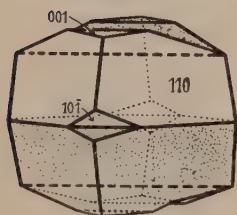


Fig. 246.

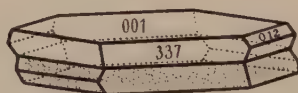


Fig. 247.

Fig. 240. Augit, $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{R}_2}$ (oft Al-haltig), Zwillinge nach (100), bzw. $(\bar{1}00)$.

Fig. 241. Hornblende, ähnliche Zusammensetzung wie Augit; Zwillinge nach (100).

Fig. 242–244. Orthoklas (Kalifeldspat), $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$,

Fig. 242. Zwillinge nach (100), bzw. $[001]$ = Karlsbader Gesetz.

Fig. 243. Zwillinge nach (001) = Manebacher Gesetz.

Fig. 244. Zwillinge nach (021) = Bavenoer Gesetz.

Fig. 245. Skolezit, $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, monoklin hemiedrisch; Zwillinge nach (100), bzw. $(\bar{1}00)$.

Fig. 246. Titanit, $[\text{SiO}_4]_{\text{Ca}}^{\text{Ti}}$, Zwillinge nach (001).

Fig. 247. Brandisit (Sprödglimmer), Ca-Mg-Al-Silikat, wasserhaltig; Zwillinge nach (110) mit (001) als Verwachsungsebene.

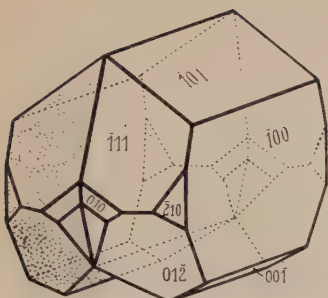


Fig. 248.

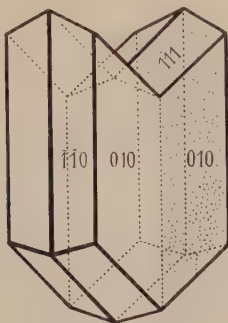


Fig. 249.



Fig. 250.

Fig. 248. Epidot, $[\text{SiO}_4]_{\text{FeOH}}^{\text{Al}_3} \text{Ca}_3$; Zwillinge nach (100)

Fig. 249 und 250. Gips, $[\text{SO}_4]\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Zwillinge nach (100).

c) Rhombisches System

(Stereographische Projektionen siehe auch Seite 132/133)

$a : 1 : c = \text{Artenkonstanten } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ausgezeichnete, auf Symmetrieebenen senkrecht stehende oder zu Digyren parallele Richtungen werden Koordinatenachsen. Typus einer stereographischen Projektion Fig. 251 entsprechend Fig. 258, 260—263.

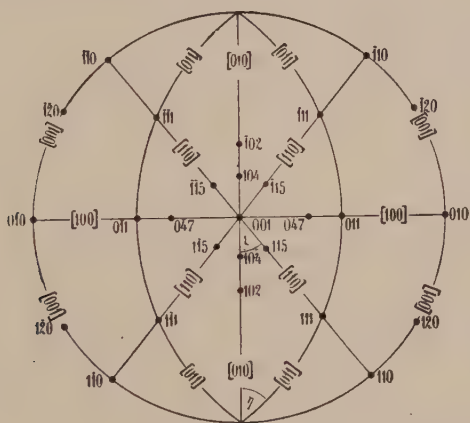


Fig. 251. Stereographisches Projektionsbild eines rhombischen Kristalls (Baryt).

Einfachste Berechnung:

$$\operatorname{tg} [010]/[0\bar{1}1] = \frac{c}{b} \quad \operatorname{tg} [010]/[1\bar{1}0] = \frac{a}{b};$$

Zone $[0\bar{1}1] = \text{Zone } (100) \dots (211) \dots (111) \dots (122) \dots (011).$

Zone $[1\bar{1}0] = \text{Zone } (001) \dots (112) \dots (111) \dots (221) \dots (110).$

Beispiel für Winkelbeziehungen bei Baryt entsprechend Fig. 251

$$\begin{array}{ll} 110:1\bar{1}0 = 78^\circ 22\frac{1}{2}' & 001:047 = 36^\circ 53' \\ 120:010 = 31^\circ 31\frac{1}{2}' & 001:011 = 52^\circ 43' \\ 001:104 = 21^\circ 56\frac{1}{2}' & 001:115 = 22^\circ 35' \\ 001:102 = 38^\circ 51\frac{1}{2}' & 001:111 = 64^\circ 19'. \end{array}$$

Beispiele:

Rhombische Hemimorphie:

Struvit = $[\text{PO}_4]_{\text{NH}_4}^{\text{Mg}} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $a:b:c = 0,5664:1:0,9121$. (Fig. 256.)

Kieselzinkerz (Hemimorphit) = $[\text{SiO}_5]_{\text{H}_2}^{\text{Zn}_2}$; $a:b:c = 0,7834:1:0,4778$. (Fig. 257.)

Rhombische Hemiedrie:

Bittersalz (Epsomit) = $[\text{SO}_4]\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $a:b:c = 0,9902:1:0,5703$. (Fig. 275 und Fig. 276.)

Rhombische Holoedrie:

Andalusit = $[\text{SiO}_5]\text{Al}_2$; $a:b:c = 0,9861:1:0,7024$; oft auch a- und b-Achse vertauscht. (Fig. 252.)

Topas = $[\text{SiO}_4\text{F}_2]\text{Al}_2$; $a:b:c = 0,5285:1:0,4770$. (Fig. 253, 254.)

Olivin = $[\text{SiO}_4](\text{Mg}, \text{Fe})_2$; $a:b:c = 0,46:1:0,58$. (Fig. 255.)

Natrolith (Faser-Nadelzeolith) = $[\text{SiO}_6 \cdot 2\text{SiO}_3]_{\text{Na}_2}^{\text{Al}_2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $a:b:c = 0,9785:1:0,3536$. (Fig. 259.)

Baryt (Schwerspat) = $[\text{SO}_4]\text{Ba}$; $a:b:c = 0,8152:1:1,3136$; wird oft auch so aufgestellt, daß (001) zu (010) wird. (Fig. 258, 260—263.)

Cerussit (Weißbleierz) = $[\text{CO}_3]\text{Pb}$; $a:b:c = 0,6100:1:0,7230$. (Fig. 264—266.)

Anglesit = $[\text{SO}_4]\text{Pb}$; $a:b:c = 0,7852:1:1,2894$. (Fig. 267, 268.)

(In Fig. 267, 268 gezeichnet nach einer Aufstellung mit vertauschten a- und b-Achsen, die Flächenbenennung nach obigem Achsenverhältnis.)

Aragonit = $[\text{CO}_3]\text{Ca}$; $a:b:c = 0,6224:1:0,7206$. (Fig. 269.)

Brookit = TiO_2 ; $a:b:c = 0,8416:1:0,9444$. (Fig. 270, 271.)

Fig. 271 sogenannte Arkansitracht.

Schwefel = S; $a:b:c = 0,8130:1:1,9034$. (Fig. 272.)

Arsenkies (Mißpickel, Arsenopyrit) = $[\text{AsS}]\text{Fe}$; $a:b:c = 0,6773:1:1,1882$. (Fig. 273.)

Antimonit (Antimonglanz, Grauspießglanz) = Sb_2S_3 ; $a:b:c = 0,9926:1:1,0179$. (Fig. 274.)

Die rhombischen Raumgitter lassen sich (siehe Seite 76) auf vier Typen zurückführen, einfache, einfach flächenzentrierte, innenzentrierte oder allseitig flächenzentrierte rechtwinklige Gitter mit verschiedenen langen Seiten. Abgesehen von Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen können je nach Raumsystem und Symmetrie Punkte auf Digyren (C_2), Spiegelebenen (C_s), Symmetriezentren (C_i), Schnittpunkten dreier Digyren (V), Schnittlinien zweier Spiegelebenen (C_{2v}), Schnittpunkten einer Digyre mit darauf senkrecht stehender Spiegelebene (C_{2h}), im Schnittpunkt dreier Digyren und dreier Symmetrieebenen (V_h) liegen. Das heißt, es kommen alle möglichen Teilsymmetrien (Teilsymmetriegruppen) der wirklichen Symmetrie in Frage. Wie sich dann die Zähligkeiten der Punktlagen pro Elementarparallelepiped ergeben, zeigt Tabelle 17 auf Seite 206.

Tabelle 16. Rhombisches System (Übersicht)

Flächenlage	Rhombische Hemimorphie Pyramidale Klasse $C_{2v} (1\bar{1}0 + 1SE + 1SE)$	Rhombische Hemiedrie Bisphenoidische Klasse $V (10\perp 10\perp 10)$	Rhombische Holiedrie Bipyramidale Klasse $V_h (10\perp SE) + (10\perp SE) + (10\perp SE) + Z$
100	Vorderes Hauptpinakoid F. S. ¹⁾ monosymmetrisch (C_s)	Vorderes Hauptpinakoid F. S. digyrisch (C_2)	Vorderes Hauptpinakoid F. S. disymmetrisch (C_{2v})
010	Seitliches Hauptpinakoid F. S. monosymmetrisch (C_s)	Seitliches Hauptpinakoid F. S. digyrisch (C_2)	Seitliches Hauptpinakoid F. S. disymmetrisch (C_{2v})
001	Oberes Basispedion (001) Unteres Basispedion (001) F. S. disymmetrisch (C_{2v})	Basispinakoid	Basispinakoid
0h1	Doma I. Stellung F. S. monosymmetrisch (C_s)	F. S. digyrisch (C_2)	F. S. disymmetrisch (C_{2v})
h01	Doma II. Stellung F. S. monosymmetrisch (C_s)	Prisma I. Stellung Fig. 163, S. 144 F. S. asymmetrisch	Prisma I. Stellung F. S. monosymmetrisch (C_s)
hk0	Prisma III. Stellung F. S. asymmetrisch	Prisma II. Stellung F. S. asymmetrisch	Prisma II. Stellung F. S. monosymmetrisch (C_s)
hkl	Pyramide Fig. 165, Seite 146 F. S. asymmetrisch	Prisma III. Stellung Fig. 163, S. 144 F. S. asymmetrisch	Prisma III. Stellung F. S. monosymmetrisch (C_s)
Bemerkungen	c-Achse polar (Pyroelektrizität). Keinerlei horizontale Symmetrie auf Flächen der Zone [001]. Ätzfiguren auf (001) und (001) verschieden	Bisphenoid Fig. 166, S. 147 F. S. asymmetrisch	Bipyramide (rhombische) Fig. 175, S. 155 F. S. asymmetrisch
	Prismen und Pinakoide sind vieldeutige Formen, die zum Teil in allen drei Klassen auftreten können, daher Beachtung der Flächensymmetrie	Rechte und linke enantiomorphe Formen (hkl) und ($h\bar{k}l$). Optische Aktivität an sich möglich. Keinerlei Spiegelsymmetrie. Ätzfiguren auf Prismen asymmetrisch	Allgemeine Flächenzugehörigkeit 1. (hkl) ($h\bar{k}l$) dazu 2. (hkl) (hkl) dazu 3. (hkl) (hkl) dazu 4. ($h\bar{k}l$) ($h\bar{k}l$) In Hemimorphie nur 1 und 2, in Hemiedrie nur 1 und 3

¹⁾ F. S. = Flächensymmetrie.

Tabelle 17. Punktzähligkeiten in rhombischen Raumsystemen

		Zähligkeiten der Punktlagen bei Sitz auf:							
		C_2 Ein Freiheitsgrad	C_2 Zwei Freiheitsgrade	C_i Kein Freiheitsgrad	V Kein Freiheitsgrad	C_{2v} Ein Freiheitsgrad	C_{2h} Kein Freiheitsgrad	V_h Kein Freiheitsgrad	Gleitspiegel- ebenen, Schrauben- achsen oder beliebig mit drei Freiheits- graden
Einfaches rhombisches Elementarparallelepiped	Hemimorphie	2	2	—	—	1	—	—	4
	Hemiedrie	2	—	—	1	—	—	—	4
	Holoedrie	4	4	4	2	2	2	1	8
Einfach flächenzentriertes oder innenzentriertes rhomb. Elementarparallelepiped	Hemimorphie	4	4	—	—	2	—	—	8
	Hemiedrie	4	—	—	2	—	—	—	8
	Holoedrie	8	8	8	4	4	4	2	16
Allseitig flächenzentriertes rhombisches Elementarparallelepiped	Hemimorphie	8	8	—	—	4	—	—	16
	Hemiedrie	8	—	—	4	—	—	—	16
	Holoedrie	16	16	16	8	8	8	4	32

1:2:4:8 sind in solchen Raumsystemen maximal vorhandene Verhältnisse der Punktzähligkeiten. Auch unter den rhombischen Kristallarten gibt es eine Reihe mit deutlich pseudohexagonaler, pseudotetragonaler oder pseudokubischer Ausbildung. Und gerade dann sind die Pseudosymmetrieebenen gerne Zwillings Ebenen. Schon in Fig. 199 haben wir Zwillinge des pseudohexagonalen Aragonites von diesem Charakter kennen gelernt. Weitere Beispiele liefert die Zusammenstellung von Seite 209. Meroedrische Zwillinge (entsprechend etwa der Fig. 188, Seite 180) liefert das Kieselzinkerz (Fig. 284). Die Habitusentwicklung, sowie die Aggregatausbildungen rhombischer Kristalle sind recht variabel.

Rhombische Kristalle



Fig. 252.

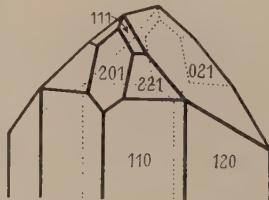


Fig. 253.

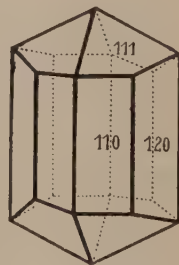


Fig. 254.

Fig. 252. Andalusit, pseudotetragonal. Kombination des Pinakoides $\{001\}$ mit den Prismen $\{110\}$ und $\{101\}$.

Fig. 253. Topas, Kombination der Prismen $\{110\}$ $\{120\}$ $\{021\}$ $\{201\}$ mit den Bipyramiden $\{221\}$ und $\{111\}$.

Fig. 254. Topas, einfache Kombination. Zwei Prismen, eine Bipyramide.

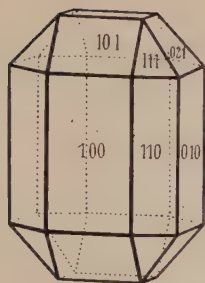


Fig. 255.

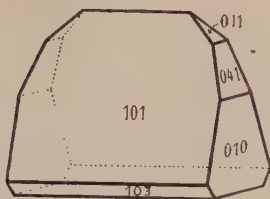


Fig. 256.

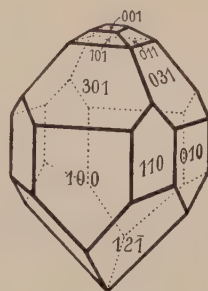


Fig. 257.

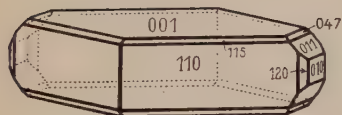


Fig. 258.

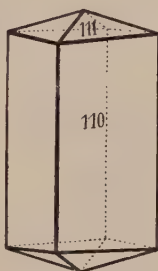


Fig. 259.

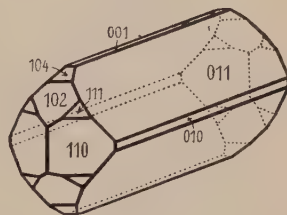


Fig. 260.

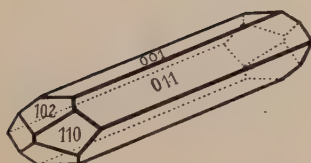


Fig. 261.

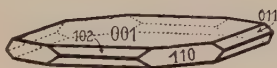


Fig. 262.

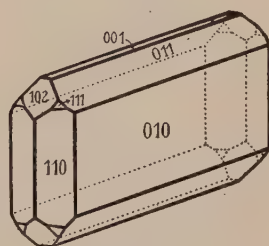


Fig. 263.

Fig. 255. Olivin, typische Kombination der drei Pinakoide mit dreierlei Prismen und einer Bipyramide.

Fig. 256. Struvit, hemimorph. Kombination des Pedions $\langle 001 \rangle$ mit den Domen $\langle 101 \rangle$ $\langle 103 \rangle$ $\langle 011 \rangle$ $\langle 041 \rangle$ und dem Pinakoid $\langle 010 \rangle$.

Fig. 257. Kieselzinkerz. Ebenfalls hemimorph. Kombination von Pedion mit Pinakoiden, Domen, Prisma und unterer Pyramide.

Fig. 259. Natrolith. Pseudotetragonal. Kombination von Prismen mit Bipyramide.

Fig. 258 und Fig. 260 bis Fig. 263. Baryt. Verschiedene typische Habitusentwicklungen bei ähnlicher Kombination (Pinakoide, Prismen, + Bipyramiden).

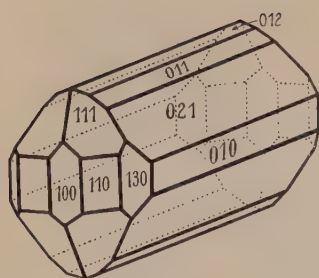


Fig. 264.

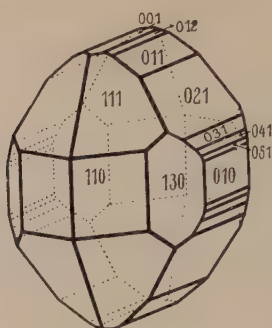


Fig. 265.

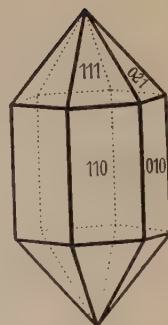


Fig. 266.

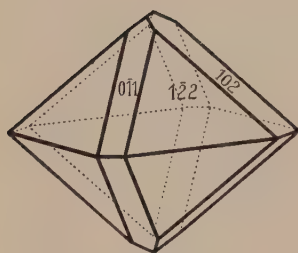


Fig. 267.

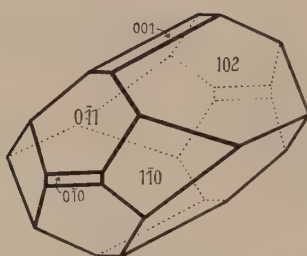


Fig. 268.

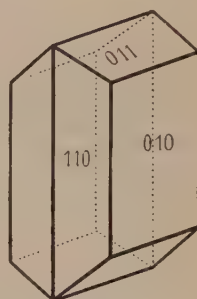


Fig. 269.

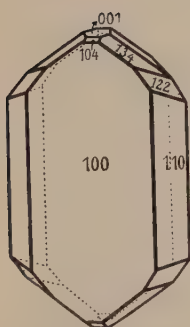


Fig. 270.

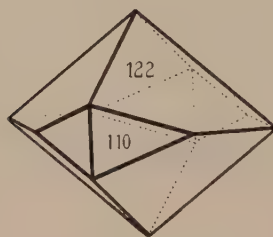


Fig. 271.

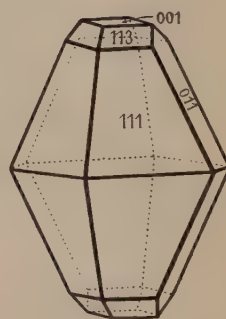


Fig. 272.

Fig. 264 bis Fig. 266. Cerussit. In den ersten zwei Kombinationen Vorwiegen der Prismen $\{0kl\}$. Die letzte Kombination typisch pseudohexagonal, indem $\{110\}$ und $\{010\}$ ein scheinbares hexagonales Prisma, $\{111\}$ und $\{021\}$ eine scheinbare hexagonale Bipyramide bilden.

Fig. 267 und Fig. 268. Anglesit, gezeichnet nach einer anderen Aufstellung als Seite 204 angegeben, jedoch mit den zu jenem Achsenverhältnis gehörenden Indizes (a -Achse jetzt links-rechts verlaufend).

Fig. 269. Aragonit. Das Prisma $\{110\}$ bildet mit dem Pinakoid $\{010\}$ ein pseudohexagonales Prisma.

Fig. 270 und Fig. 271. Zwei verschiedene Ausbildungsweisen von Brookit (Fig. 271 sogenannter Arkansit).

Fig. 272. Schwefel. Kombination des Basispinakoides mit einem Prisma parallel der a -Achse und zwei Bipyramiden.

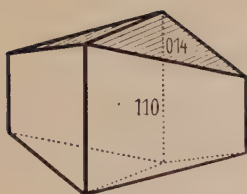


Fig. 273.



Fig. 274.

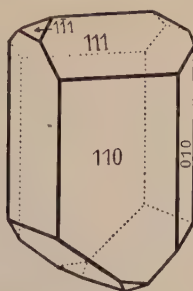


Fig. 275.



Fig. 276.

Fig. 273. Arsenkies. Kombination zweier Prismen, wovon eines gestreift.

Fig. 274. Antimonit. Von der Seite gesehen (a-Achse links-rechts verlaufend).

Fig. 275 und Fig. 276. Bittersalz. Rhombisch-hemiedrisch. Kombination eines Prismas mit pos. Bisphenoid (+ neg. Bisphenoid und seitlichem Pinakoid).

Zwillingsbildungen rhombischer Kristalle

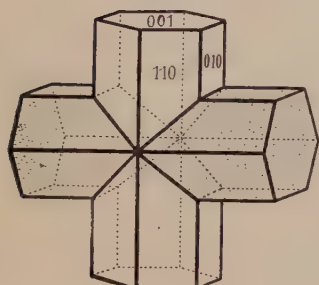


Fig. 277.

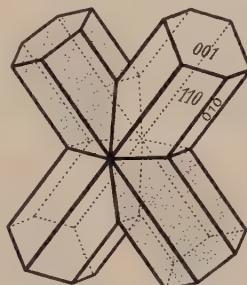


Fig. 278.

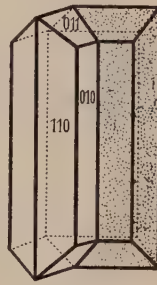


Fig. 279.

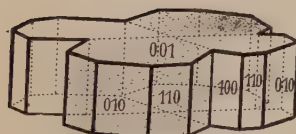


Fig. 280.

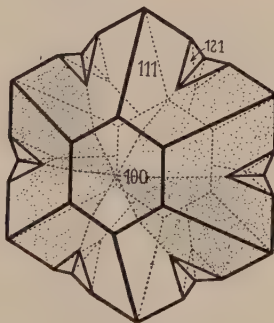


Fig. 282.

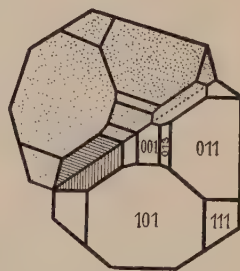


Fig. 283.

Fig. 281.

Fig. 277. Staurolith, $[\text{SiO}_3]_2\text{Al}_5\text{FeOH}$; Zwillinge nach (032).

Fig. 278. Ebenso; Zwillinge nach (232).

Fig. 279. Aragonit, $[\text{CO}_3]\text{Ca}$; Zwillinge nach (110), bzw. $(\bar{1}10)$.

Fig. 280. Bournonit (Rädelerz), $[\text{SbS}_3]_{\text{Pb}}^{\text{Cu}}$; Zwillinge nach (110).

Fig. 281. Cerussit, $[\text{CO}_3]\text{Pb}$; Zwillinge nach (110).

Fig. 282. Chrysoberyll, $[\text{Al}_2\text{O}_4]\text{Be}$; Zwillinge nach (031).

Fig. 283. Markasit, FeS_2 ; von oben gesehen. Zwillinge nach (110).

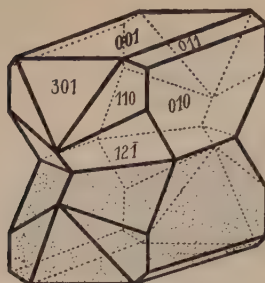


Fig. 284. Kieselzinkerz, $[\text{SiO}_2]_{\text{H}_2}^{\text{ZnO}}$, rhombisch hemimorph; Zwillinge nach (001).

d) Tetragonales System

(Stereographische Projektionen siehe auch Seite 132/133)

$1 : c = \text{Artenkonstante}$. $a = b = 1$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die einzigartige, vierzählige Drehungs- oder Drehspiegelachse wird zur c -Achse (Hauptachse) gewählt. Die Nebenachsen werden womöglich parallel zu

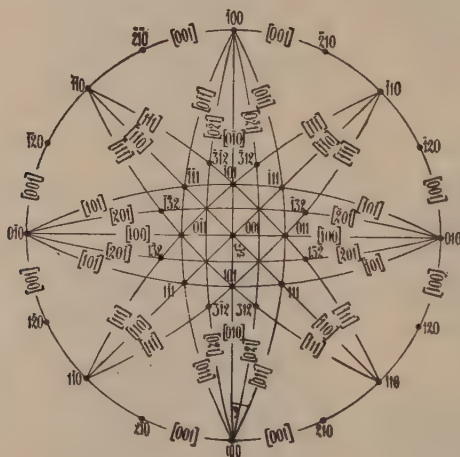


Fig. 285. Stereographisches Projektionsbild eines tetragonalen Kristalls (Vesuvian).

Digyre oder bei deren Fehlen parallel zu Symmetrieebenen gewählt. Typus einer stereographischen Projektion siehe Fig. 285 entsprechend Fig. 288, 293, 294. Zur Berechnung sind nur der Winkel $(001)/(111)$ oder der Winkel $(001)/(011)$ nötig. Es ist $c = \text{tg } \angle (001)/(011)$.

Beispiel für Winkelbeziehungen bei Vesuvian entsprechend Fig. 285

$$\begin{aligned} 100:210 &= 26^\circ 34' \\ 001:101 &= 28^\circ 14\frac{1}{2}' \\ 001:111 &= 37^\circ 13\frac{1}{2}' \\ 001:312 &= 40^\circ 21' \\ 100:312 &= 52^\circ 7'. \end{aligned}$$

Beispiele:

Tetragonale Tetartoedrie I. Art:



Tetragonale Tetartoedrie II. Art:



Tetragonale Hemimorphie:



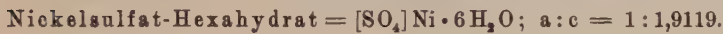
Tetragonale Hemiedrie II. Art:



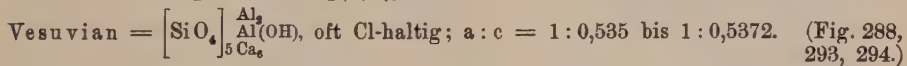
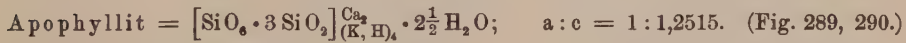
Tetragonale Paramorphie:



Tetragonale Enantiomorphie:



Tetragonale Holoedrie:



Die tetragonalen Raumgitter kann man als einfache tetragonale Säulen oder ebensolche innenzentrierte beschreiben, unter Umständen sind auch flächenzentrierte Elementarparallelepipede (die sich aus jenen ableiten lassen) mit Vorteil verwendbar. Je nach dem Raumsystem kann den Punktlagen irgendeine der Teilsymmetriekombinationen zukommen, die in der Gesamtsymmetrie des Teilchenhaufens enthalten ist. In der tetragonalen Holoedrie kommen also zu den beim rhombischen System erwähnten Symmetrien noch die aller tetragonalen Meroedrien hinzu. Es genügt, die möglichen Zähligkeiten für eine einfache Translationsgruppe anzugeben, bei innenzentriertem oder basiszentriertem Elementarparallelepiped sind alle Zahlen mit 2, bei allseitig flächenzentriertem Gitter mit 4 zu multiplizieren. (Unter den Symmetriesymbolen stehen die Freiheitsgrade.) (Siehe Tabelle 19 auf Seite 214.)

Tabelle 18. Tetragonales System. (Übersicht.)
(Unter den Formen stehen die Flächensymmetrien)

Flächenlage	Tetragonale Tetartoedrie I. Art Tetragonal pyrami- dale Klasse $C_4 (1 \square \downarrow)$	Tetragonale Hemimorphie Ditetragonal pyra- midale Klasse $C_{4v} (1 \square \downarrow)$ $+(2+2)SE$	Tetragonale Tetartoedrie II. Art Tetragonal bi- sphenoidische Kl. $S_4 (1 \diamond \diamond)$	Tetragonale Hemiedrie II. Art Ditetragonal skalenoedrische Kl. $V_d (1 \diamond \diamond)$ $+2SE+2O$	Tetragonale Paramorphie Tetragonal bipyramidale Kl. $C_{4h} (1 \square \downarrow 1SE)$ $+Z$	Tetragonale Enantiomorphie Tetragonal trapezoedrische Kl. $D_2 (1 \square \downarrow)$ $+(2+2)O$	Tetragonale Holöedrie Ditrag. bypyr. Kl. $D_{4h} (\square \downarrow SE)$ $+(2+2)O$ $+(2+2)SE+Z$
001	Basispedien oberes $\langle 001 \rangle$; unteres $\langle 00\bar{1} \rangle$			Basispinakoid			
	tetragyrisch (C_4)	tetrasymmetrisch (C_{4v})	digyrisch (C_2)	disymmetrisch nach Diagonalen (C_{2v})	tetragyrisch (C_4)		
100	Tetragonales Prisma II. Stellung (Fig. 164, Seite 144)						
	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_2) (vertikal)	asymmetrisch	digyrisch (C_2)	monosymmetrisch (C_2) (horizontal)	digyrisch (C_2)	disymmetrisch (C_{2v})
110	Tetragonales Prisma I. Stellung (Fig. 164, Seite 144)						
	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_2) (vertikal)	asymmetrisch	monosymmetrisch (vertikal)	digyrisch (C_2) (horizontal)	digyrisch (C_2)	disymmetrisch (C_{2v})

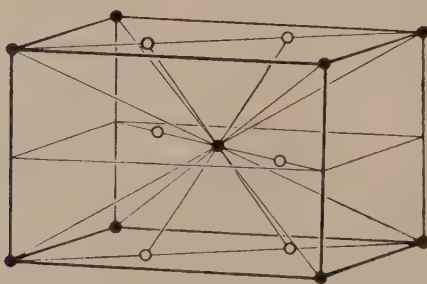
$hk0$	Tetrag. Prismen III. Stellung, rechts und links	Ditetragonales Prisma	Tetrag. Prismen III. Stellung	Ditetragonales Prisma	Tetrag. Prismen III. Stellung	Ditetragonales Prisma
			asymmetrisch		monosymmetrisch (C_2)	asymmetrisch monosymmetrisch (C_2)
$h0l$	Tetragonale Pyramiden II. Stellung oben und unten		Tetragonale Bisphenoide + und —		Tetragonale Bipyramide II. Stellung	
	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_2)		asymmetrisch		monosymmetrisch (C_2)
hhl	Tetragonale Pyramiden I. Stellung oben und unten		Tetragonale Bisphenoide I. Stellung positiv und negativ		Tetragonale Bipyramide I. Stellung	
	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_2)	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_2)	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_2)
hkl	Tetragonale Pyramiden III. Stellung, rechts, links, oben, unten	Ditetragonale Pyramiden, oben, unten	Tetragonale Bisphenoide III. Stellung	Ditetragonale (didi- gonale) Skelnoeder + und —	Tetragonale Bi- pyramide III. Stellung	Ditetragonale Bi- pyramide
	asymmetrisch (Figuren dieser Formen siehe z. B. Seite 147, 154, 156)					
	Optische Aktivität möglich. Enantio- morphe Formen. c-Achse polar. Pyroelektrizität.	c-Achse polar. Pyro- elektrizität.			Keine ditetrago- nalen Formen.	Optische Aktivität möglich. Enantio- morphe Formen.

Tabelle 19. Punktzähligkeiten in einfachen tetragonalen Raumsystemen

Symmetriebedingung Freiheitsgrade	Zähligkeiten der Punktlagen (einfaches Elementarparallelepiped) bei Sitz auf:														beliebig 3
	C ₄	C _s	C _i	V	C _{2v}	C _{2h}	V _h	C ₄	C _{4v}	S ₄	V _d	C _{4h}	D ₄	D _{4h}	
	1	2	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	3
Tetartoedrie I. Art	2	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	4
Hemimorphie . .	4	4	—	—	2	—	—	2	1	—	—	—	—	—	8
Tetartoedrie II. Art	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	4
Hemiedrie II. Art .	4	4	—	2	2	—	—	—	—	2	1	—	—	—	8
Paramorphie . . .	4	4	4	—	—	2	—	2	—	—	—	1	—	—	8
Enantiomorphie . .	4	—	—	2	—	—	—	2	—	—	—	—	1	—	8
Holloedrie	8	8	8	4	4	4	2	4	2	4	2	2	2	1	16

Die Verhältnisse der verschiedenen Zähligkeiten der zu einem Raumsystem gehörigen Punktlagen können somit maximal 1:2:4:8:16 sein.

Als Beispiel sei eine für Rutil, TiO_2 , angegebene Struktur gewählt. Sie ist in Fig. 286 abgebildet. Zu dem Eckpunkt des Elementarparallelepipeds gehört ein zweiter im Zentrum gelegener Punkt (ohne daß die Translationsgruppe als ganzes



• = Ti ○ = O

Fig. 286. Atomverteilung im Elementarparallelepiped von Rutil, TiO_2 .

Ti = zweizählig = $(8 \cdot \frac{1}{8} + 1)$ pro Elementarparallelepiped.

O = vierzählig = $(4 \cdot \frac{1}{2} + 2)$ pro Elementarparallelepiped.

innenzentriert wäre). Ti hat auf diesen Punktlagen seinen Sitz, ist also zweizählig. Entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis müssen dann die O-Atome vierzählige Lagen einnehmen. Eine Betrachtung der Symmetrieelemente zeigt, daß tatsächlich Ti in Punkten der Symmetriebedingung V_h , O in Punkten der Symmetriebedingung C_{2v} liegt. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Zeichnungsebene Spiegelebene ist, geht dies aus der, eine Atomebene parallel (001) darstellenden Fig. 287 hervor.

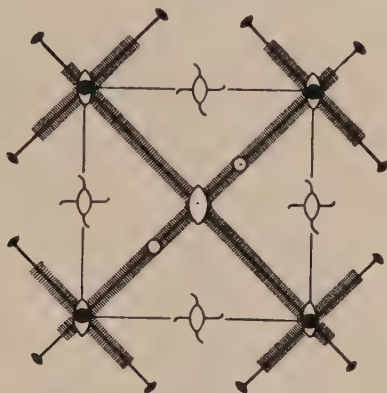


Fig. 287. Rutil. Ebene (001).

||||||| = Spuren von auf der Zeichnungsebene, die selbst Spiegelebene ist, senkrecht stehenden Spiegelebenen.

— = Spuren von in der Zeichnungsebene liegenden Digyren.

⊗ = Einstichpunkte auf der Zeichnungsebene senkrecht stehender vierzähliger Schraubenachsen, die zugleich zweizählige Drehungsachsen sind.

() = Einstichpunkte auf der Zeichnungsebene senkrecht stehender Digyren.

Einfache Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen, deren Vorhandensein erst die tetragonal-holoedrische Gesamtsymmetrie verständlich macht, sind der Übersicht wegen nicht gezeichnet.

Man muß naturgemäß die quadratische Netzeinteilung sich weiter fortgesetzt denken, um die Symmetrie zu verstehen.

Einige der tetragonalen Kristalle, wie z. B. Kupferkies, sind pseudokubisch, indem $a:c$ wenig von 1:1 verschieden ist. In den niedrig symmetrischen Kristallklassen sind meroedrische Zwillingsbildungen häufig. Z. B. ist der paramorphe Scheelit gerne nach (100), bzw. (110) verzwillingt (siehe Fig. 302), der Kupferkies mit hemiedrischer Ausbildung II. Art nach (001) und (100). Im übrigen, insbesondere in der Holoedrie, sind die einfachsten Flächen ohne Symmetriecharakter, wie (101) und (111), auch etwa (301) usw. Zwillings Ebenen. (Siehe Beispiele auf Seite 217.) Manche der tetragonalen Mineralien zeigen eine körnige bis säulige Entwicklung unter Vorherrschen von Prismen oder Bipyramiden. Tafelige Ausbildung ist im allgemeinen seltener, extrem blättrig ist der Cu-Uranglimmer, ähnlich wie der rhombische Ca-Uranglimmer.

Tetragonale Kristalle

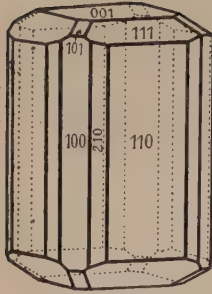


Fig. 288.



Fig. 289.

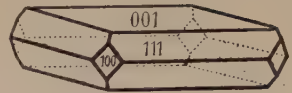


Fig. 290.

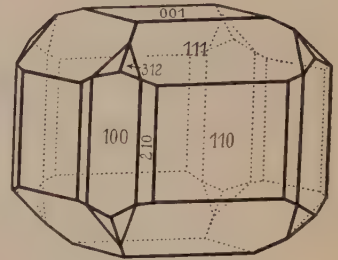


Fig. 293.

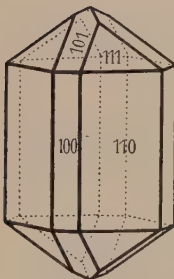


Fig. 291.

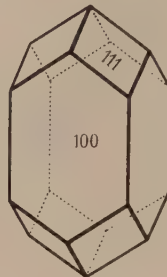


Fig. 292.

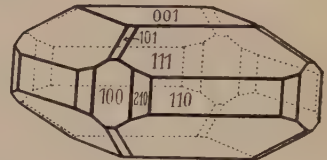


Fig. 294.

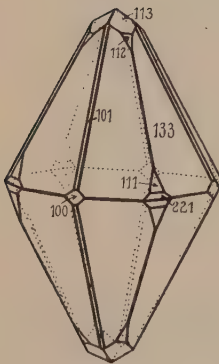


Fig. 295.

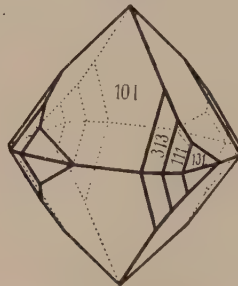


Fig. 296.

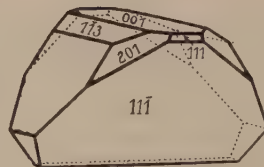


Fig. 297.

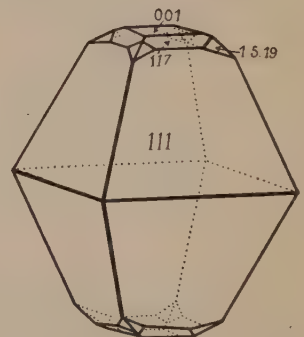


Fig. 298.

Fig. 288, Fig. 293, Fig. 294. Vesuvian. Kombinationen des Basispinakoides mit tetragonalen Prismen, Bipyramiden und z. T. ditetrag. Prismen und Bipyramiden.
 Fig. 289, 290. Apophyllit. Kombination eines tetrag. Prismas II. Stellung mit einer Bipyramide I. Stellung und einem ditetrag. Prisma, bezw. dem Basispinakoid.
 Fig. 291. Zinnstein. Fig. 292. Zirkon. Einfache Kombinationen tetragonaler Formen; an sich vieldeutig.
 Fig. 295 und Fig. 298. Anatas. Vorwiegen von Bipyramiden.
 Fig. 296. Scheelit (paramorph). Kombination tetrag. Bipyramiden verschied. Stellung.
 Fig. 297. Kupferkies (Hemiedrie II. Art.) Basispinakoid, Bisphenoide, tetragonale Bipyramide, in scheinbarer hemimorpher Ausbildung.

Zwillinge tetragonaler Kristalle

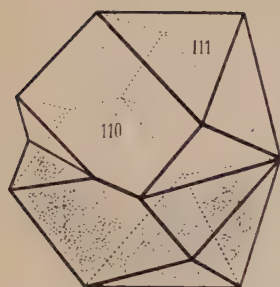


Fig. 299.

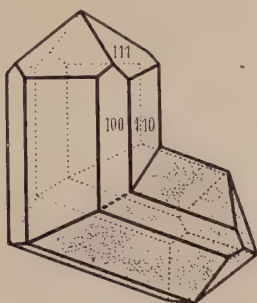


Fig. 300.

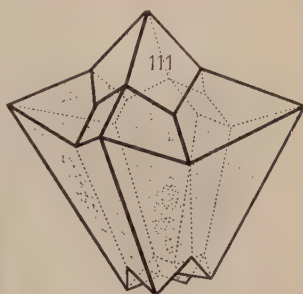


Fig. 301.

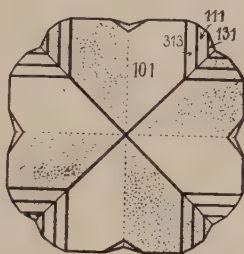


Fig. 302.

Fig. 299. Zinnstein (Kassiterit), SnO_2 , tetragonal holoeidrisch; Zwillinge nach einer Fläche von $\langle 101 \rangle$. Sogenannte Visiergruppen.

Fig. 300. Rutil, TiO_2 , tetragonal holoeidrisch; dasselbe Zwillingsgesetz wie bei SnO_2 .

Fig. 301. Hausmannit $[\text{Mn}_2\text{O}_4]\text{Mn}$, tetragonal holoeidrisch; Fünfling nach $\langle 101 \rangle$.

Fig. 302. Scheelit, $[\text{WO}_4]\text{Ca}$, tetragonal paramorph; verzwillingt nach $\langle 100 \rangle$, bzw. $\langle 110 \rangle$, von oben gesehen.

e) Hexagonales System

(Stereographische Projektionen siehe auch Seite 132/133)

$1 : c = \text{Artkonstante}$. $a_1 = a_2 = a_3$. Winkel der a -Achsen untereinander $= 120^\circ$. Die a -Achsen stehen auf der c -Achse senkrecht. Diese ist sechszählige Drehungsachse, Hexagyre. Typus einer stereographischen Projektion siehe Fig. 303 entsprechend Fig. 309.

Einfachste Berechnung: $c = \text{tg } \angle (0001) : (11\bar{2}2)$.

Beispiele von Winkelbeziehungen bei Beryll entsprechend Fig. 303

$$0001 : 10\bar{1}1 = 29^\circ 56\frac{1}{2}'$$

$$0001 : 20\bar{2}1 = 49^\circ 2\frac{1}{2}'$$

$$0001 : 11\bar{2}1 = 44^\circ 56'$$

$$0001 : 21\bar{3}1 = 56^\circ 44'$$

$$10\bar{1}0 : 21\bar{3}1 = 37^\circ 49'$$

Tabelle 20. Hexagonales System. (Übersicht.)

	Hexagonale Tetartoedrie I. Art Hexagonal pyramidale Klasse $C_6 (1 \bullet \downarrow)$	Hexagonale Hemimorphie Dihexagonal pyramidale Klasse $C_{6v} (1 \bullet \downarrow + (3 + 3) SE)$	Hexagonale Paramorphie Hexagonal bipyramidale Klasse $C_{6h} ((1 \bullet \downarrow 1 SE) + Z)$	Hexagonale Enantiomorphie Hexagonal trapezoedr. Klasse $D_6 (1 \bullet + (3 + 3) \circ)$	Hexag. Holoedrie Dihexagonal bipyramid. Klasse $D_{6h} (\bullet \perp 1 SE) + (3 + 3) \circ + (3 + 3) SE + Z$
0001	Basispedien oberes und unteres			Basispinakoid	
	hexagyrisch (C_6)	hexasymmetrisch (C_{6v})	hexagyrisch (C_6)		
1010	Hexagonales Prisma I. Stellung (Fig. 168, Seite 149)				
	asymmetrisch	vertikal monosymmetrisch (C_2)	horizontal monosymmetrisch (C_2)	digyrisch (C_2)	
1120	Hexagonales Prisma II. Stellung (Fig. 168, Seite 149)				
	asymmetrisch	vertikal monosymmetrisch (C_2)	horizontal monosymmetrisch (C_2)	digyrisch (C_2)	

$h\bar{k}i0$	<div>Hexagonale Prismen III. Stellung, rechtes und linkes (Fig. 168)</div> <div>asymmetrisch</div>	<div>Dihexagonales Prisma</div> <div>asymmetrisch</div>	<div>Hexagonale Prismen III. Stellung, rechtes und linkes</div> <div>monosymmetrisch (C_2)</div>	<div>Dihexagonales Prisma (Fig. 177, Seite 157)</div> <div>asymmetrisch</div> <div>monosymmetrisch (C_2)</div>
$h0h\bar{1}$	<div>Hexagonale Pyramide I. Stellung oben und unten</div> <div>asymmetrisch</div>	<div>Dihexagonales Prisma</div> <div>monosymmetrisch (C_2)</div>	<div>Hexagonale Pyramiden III. Stellung, rechte und linke</div> <div>asymmetrisch</div>	<div>Hexagonale Bipyramide I. Stellung</div> <div>asymmetrisch</div> <div>monosymmetrisch (C_2)</div>
$h\bar{h}2h\bar{1}$	<div>Hexagonale Pyramide II. Stellung oben und unten</div> <div>asymmetrisch</div>	<div>Dihexagonales Prisma</div> <div>monosymmetrisch (C_2)</div>	<div>Hexagonale Pyramiden III. Stellung, rechte und linke</div> <div>asymmetrisch</div>	<div>Hexagonale Bipyramide II. Stellung</div> <div>asymmetrisch</div> <div>monosymmetrisch (C_2)</div>
$h\bar{k}i\bar{1}$	<div>Hexagonale Prismen III. Stellung, rechtes und linkes, oben, unten</div> <div>asymmetrisch</div>	<div>Dihexagonales Prisma</div> <div>asymmetrisch</div>	<div>Hexagonale Prismen III. Stellung, rechtes und linkes</div> <div>asymmetrisch</div>	<div>Dihexagonale Bipyramide</div> <div>asymmetrisch</div> <div>asymmetrisch</div>
	<div>Optische Aktivität mög- lich; enantiomorphe Formen. c-Achse polar. Pyroelektrizität.</div>	<div>c-Achse polar. Pyroelek- trizität.</div>	<div>Durch hexagonale Formen dritter Stellung von der Holoedrie verschieden. Keine Ätzfiguren mit vertikalstehender S. E.</div>	<div>Optische Aktivität mög- lich; enantiomorphe Formen. Durch Trapezo- eder charakterisiert. Linksform., Rechtsform.</div>

Tabelle 21. Punktzähligkeiten

Symmetriebedingung Freiheitsgrade	Zähligkeiten der Punkt-							
	C ₂	C ₃	C ₄	V	C _{2v}	C _{2h}	V _h	C _s
	1	2	0	0	1	0	0	1
Tetartoedrie I. Art	6	—	—	—	—	—	—	4
Hemimorphie	12	12	—	—	6	—	—	8
Paramorphie	12	12	12	—	—	6	—	8
Enantiomorphie	12	—	—	6	—	—	—	8
Holoedrie	24	24	—	12	12	12	6	16

Als Verhältnisse der Zähligkeiten von Punktlagen treten somit maximal die

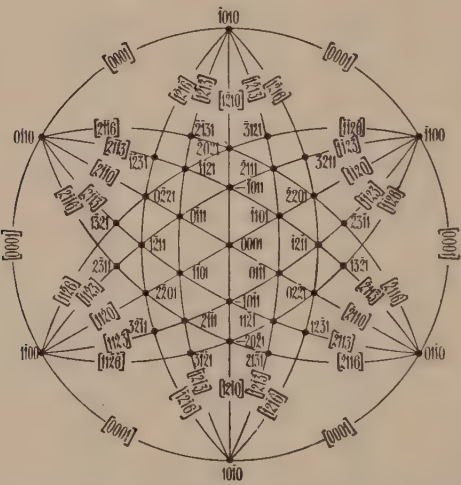


Fig. 303. Typus der stereographischen Projektion eines hexagonalen Kristalls (Beryll) mit viergliedriger Flächen- und Zonenbezeichnung.

Beispiele:

Hexagonale Tetartoedrie I. Art:

Nephelin = $[\text{SiO}_4]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$; $a:c = 1:0,8442$.

Hexagonale Hemimorphie:

Wurtzit = ZnS ; $a:c = 1:1,6354$ (siehe Fig. 310).

Hexagonale Paramorphie:

Apatit = $3[\text{PO}_4]_2\text{Ca}_3\cdot\text{CaF}_2$; $a:c = 1:0,7346$ (siehe Fig. 307 und Fig. 308).

Hexagonale Enantiomorphie:

α -Quarz = SiO_2 zwischen 575° und 870° .

in hexagonalen Raumsystemen

lagen bei Sitz auf:

C_6	C_{3v}	C_{6v}	C_{3h}	C_{6h}	C_{3i}	D_3	D_6	D_{3h}	D_{3d}	D_{6h}	beliebig
1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12
4	4	2	—	—	—	—	—	—	—	—	24
4	—	—	4	2	4	—	—	—	—	—	24
4	—	—	—	—	—	4	2	—	—	—	24
8	8	4	8	4	—	8	4	4	4	2	48

Verhältnisse 1:2:3:4:6:8:12:24 auf.

Hexagonale Holoedrie:

Beryll = $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{3\text{Be}_2}^{\text{Al}_2}$; $a:c = 1:0,4989$.? Magnetkies = $\text{FeS}(+\text{xS})$; $a:c = 1:1,8251$.

Alle Strukturen hexagonaler Kristalle, sowie der im Anhang erwähnten trigonalen, lassen sich auf einfache hexagonale Raumgitter beziehen (siehe Seite 77). In gleicher Weise wie beim tetragonalen System sind die Zähligkeiten möglicher Punktlagen für die 5 im engeren Sinne hexagonalen Klassen in Tabelle 21 vermerkt. Das Elementarparallelepiped wird rechtwinklig, basisflächenzentriert gewählt. Ein solches Elementarparallelepiped heißt orthohexagonal. Für ein einfach hexagonales Elementarparallelepiped resultiert halb so große Zähligkeit. Fig. 304 zeigt die Beziehung beider Parallelepede zueinander.

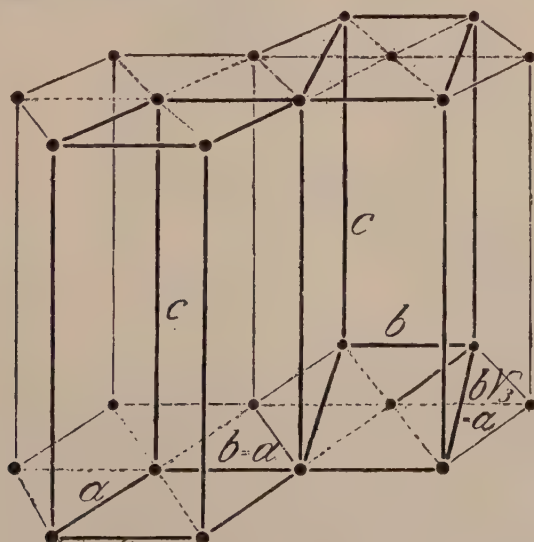


Fig. 304. Elementarparallelepipede bei hexagonaler Translationsgruppe.

(Links = gewöhnlich hexagonales, rechts = orthohexagonales Elementarparallelepiped.)

Anhang zum
Tabelle 22. Trigonale

	$\langle 0001 \rangle$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Trigonale Hemiedrie (Trigonal bipyramidale Klasse) $(1\triangle\perp 1SE)$	Pinakoid	Trigonale Prismen I. Stellung	Trigonale Prismen II. Stellung
	trigyrisch C_3	monosymmetrisch C_3	monosymmetrisch C_3
Trigonale Holoedrie (Ditrigonal bipyramidale Klasse) $(1\triangle\perp 1SE) + 3SE + 3O$	Pinakoid	Trigonale Prismen I. Stellung	Hexagonales Prisma II. Stellung
	trisymmetrisch C_{3v}	disymmetrisch C_{2v}	monosymmetrisch C_3

Als Beispiel einer hexagonalen Kristallstruktur sei die Struktur mancher Elemente, wie z. B. Mg erwähnt (Fig. 305). Zwei hexagonale Gitter der gleichen Atomart scheinen so ineinandergestellt, daß das eine Gitter die Hälfte der trigonalen Säulen des andern zentriert. Nehmen wir ABCDEFGH zum rechtwinkligen, basisflächenzentrierten Elementarparallelepiped, so besitzen die durch Translationen von der Länge der Kanten des Elementarparallelepipeds nicht auseinander ableitbaren Atomschwerpunktlagen die Koordinaten $[0\ 0\ 0]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$, $[\frac{5}{6}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{3}\ 0\ \frac{1}{2}]$.

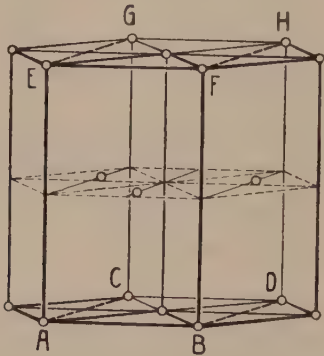


Fig. 305. Beispiel einer hexagonalen Kristallstruktur (Mg).

Sind die unter sich gleichartigen Atome gleichwertig, so resultiert somit eine vierzählige Punktlage. Die Symmetrie der Schwerpunktsanordnung ist die hexagonal holoedrische, wenn die Atome der Symmetriebedingung D_{3h} genügen. Wählt man zur Raumeinheit statt des orthohexagonalen Parallelepipeds das einfach hexagonale, so erhält die nunmehr zweizählige Punktlage die Koordinaten: $[0\ 0\ 0]$, $[\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}]$.

Entsprechend der relativen hohen Symmetrie, die einen Endtypus der Entwicklung darstellt, sind Zwillingbildungen hexagonaler Kristalle nicht sehr häufig. Die meroedrischen Kristallarten können etwa meroedrische Zwillinge bilden. Von dem hexagonalen Tridymit (wie α -Quarz = SiO_2) sind Zwillinge nach (1016) bekannt.

Tafelige, säulige und mehr isometrische Entwicklungstendenzen sind gleichmäßig vertreten.

hexagonalen System
Klassen. (Übersicht.)

$\langle h k \bar{i} 0 \rangle$	$\langle h 0 \bar{i} l \rangle$	$\langle h h \bar{2} h l \rangle$	$\langle h k i l \rangle$
Trigonale Prismen III. Stellung	Trig. Bipyramiden I. Stellung	Trigonale Bipyramide II. Stellung	Trig. Bipyramiden III. Stellung
monosymmetrisch C_2	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch
Ditrigonale Prismen	Trig. Bipyramiden I. Stellung	Hexag. Bipyramiden II. Stellung	Ditrig. Bipyramiden
monosymmetrisch C_6	monosymmetrisch C_6	asymmetrisch	asymmetrisch

Hexagonale Kristalle

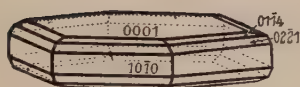


Fig. 306.

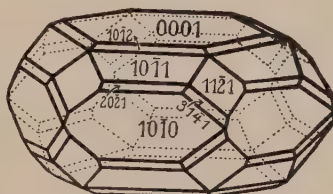


Fig. 307.

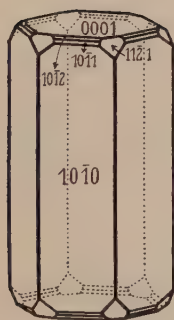


Fig. 308.



Fig. 309.

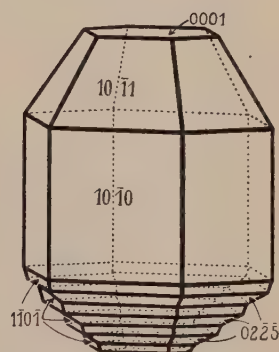


Fig. 310.

Fig. 306. Magnetkies. Kombination des Basispinakoides mit hexagonalem Prisma und hexagonalen Bipyramiden I. Stellung (z. T. nur pseudohexagonal).

Fig. 307 und Fig. 308. Apatit. Neben dem Basispinakoid, dem hexagonalen Prisma I. Stellung, den hexagonalen Bipyramiden I. und II. Stellung ist in Fig. 307 noch eine hexagonale Bipyramide III. Stellung. Sie verdeutlicht die paramorphe Symmetrie.

Fig. 309. Beryll. Typisch holodrische Kombination von Basispinakoid, Prisma I. Stellung, hexagonalen Bipyramiden I. und II. Stellung mit einer dihexagonalen Bipyramide.

Fig. 310. Wurtzit (hemimorph). Unten wechseln die hexagonalen Pyramiden $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ und $\langle 20\bar{2}5 \rangle$ miteinander ab.

Tabelle 23. Rhomboedrisches System. (Übersicht.)

Flächenlage	Rhomboedrische Tetartoedrie Trigonale Tetartoedrie Trig. pyramidale Klasse $C_3 (1 \Delta \downarrow)$	Rhomboedrische Hemimorphie Trigonale Hemimorphie Ditrig. pyramidale Klasse $C_{3v} (1 \Delta \uparrow + 3 SE)$	Rhomboedrische Paramorphie Hexag. Tetart. II. Art Rhomboedrische Klasse $C_{3i} (1 \Delta \uparrow + Z)$	Rhomboedrische Enantiomorphie Trigonale Enantiomorphie Trig. trapezoedr. Klasse $D_3 (1 \Delta + 3 \hat{\Delta} \downarrow)$	Rhomboedrische Holoedrie Hexag. Hemiedrie II. Art Ditrig. skalenoedr. Kl. $D_{3d} (1 \Delta \uparrow + 3 \hat{\Delta} + 3 SE)$
$\langle 0001 \rangle$	Basispedien Oberes = $\langle 0001 \rangle$ Unteres = $\langle 00\bar{0}1 \rangle$				
	trigyrisch (C_3)	trissymmetrisch (C_{3v})	trigyrisch (C_3)	trigyrisch (C_3)	trissymmetrisch (C_{3v})
$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	Trigonale Prismen I. Stellung Vorderes (+) = $\langle 1010 \rangle$ Hinteres (-) = $\langle 01\bar{1}0 \rangle$				
	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_3)	asymmetrisch	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_3)
$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	Trigonale Prismen II. Stellung r. (+) = $\langle 1120 \rangle$; l. (-) = $\langle 2\bar{1}10 \rangle$				
	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch	Ditragonale Prismen II. Stellung rechtes = $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, linkes = $\langle 2\bar{1}10 \rangle$	Hexagonales Prisma II. Stellung
	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch	digyrisch (C_3)	digyrisch (C_3)

$\langle h \bar{k} i 0 \rangle$	Trigonale Prismen III. Stellung vorn rechts und links; hinten rechts und links	Ditragonale Prismen vorn (+); hinten (-)	Hexagonale Prismen III. Stellung	Ditragonale Prismen rechtes und linkes	Dihexagonales Prisma
	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch
$\langle h 0 \bar{h} l \rangle$	Trigonale Pyramiden I. Stellung + und -, oben und unten	Rhomboeder I. Stellung (siehe Figur 172, Seite 152) positives = $\langle h 0 \bar{h} l \rangle$ negatives = $\langle 0 h \bar{h} l \rangle$			
	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_2)	asymmetrisch	asymmetrisch	monosymmetrisch (C_2)
$\langle h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot l \rangle$	Trigonale Pyramiden II. Stellung rechts und links, oben und unten	Hexagonale Pyramiden II. Stellung oben und unten	Rhomboeder II. Stellung rechts (+); links (-)	Trigonale Bipyramiden II. Stellung rechte und linke	Hexagonale Bipyramiden II. Stellung
	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch
$\langle h k \bar{l} \rangle$	Trigonale Pyramiden III. Stellung hinten, vorn, rechts, links, oben, unten	Ditragonale Pyramiden vorn, hinten, oben, unten	Rhomboeder, III. Stellung rechts, links, +, -	Trigonale Trapezoeder (Fig. 171, Seite 151) rechts, links, +, -	Ditragonale Skalenoeder (Fig. 178, Seite 159) + und -
	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch	asymmetrisch
Bemerkungen	Optische Aktivität und Pyroelektrizität möglich.	Polare Pyroelektrizität nach der c-Achse.	Auf allen Rhomboedern asymmetrische Ätzfiguren.	Optische Aktivität mög- lich. Die drei Digyren sind polar.	Rhomboeder monosym- metrisch

Beispiele für die trigonalen Klassen (siehe Seite 222) sind selten und unsicher, es werden angegeben:

Trigonale Hemiedrie:

Disilberorthophosphat = $[\text{PO}_4]\text{Ag}_2\text{H}$; $a:c = 1:0,7297$.

Trigonale Holoedrie:

Benitoit = $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]_3\text{Ba}_2$; $a:c = 1:0,7319$.

f) Rhomboedrisches System

(Stereographische Projektionen siehe auch Seite 132/133)

Wie Seite 94 bereits erwähnt, ist die Symbolisierung für Kristalle dieses Systemes eine doppelte. Einerseits legt man das hexagonale Achsenkreuz, wie im vorhergehenden System, zugrunde, mit $1:c$ als

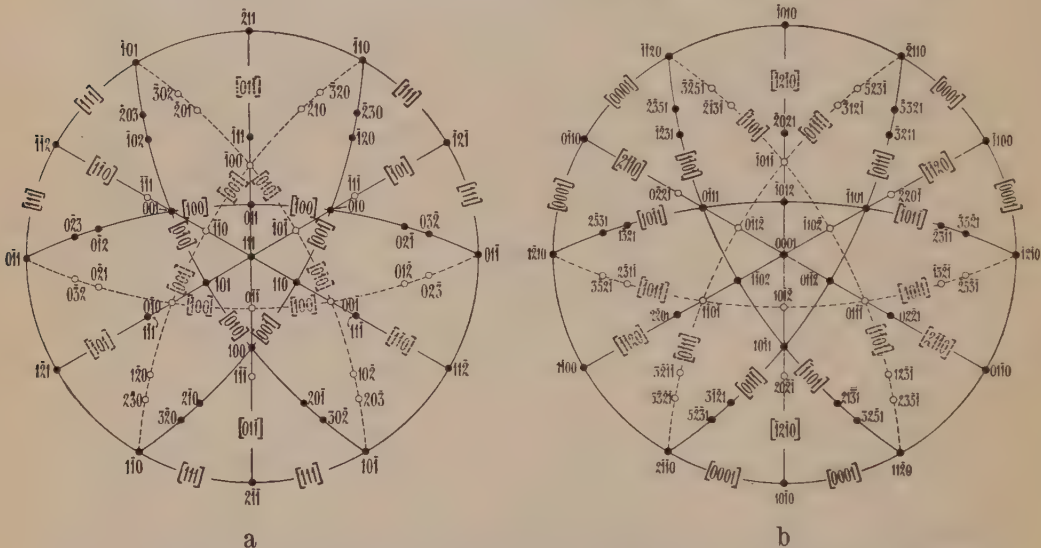


Fig. 311. Stereographische Projektion wichtiger Calcitformen mit a) dreigliedriger (Miller), b) viergliedriger (z. T. Bravais) Flächen- und Zonenbezeichnung. (Vergl. Anm. Seite 192.)

Artkonstante. $a_1 = a_2 = a_3$ mit Winkeln von 120° . Die Trigyre oder Hexagyroide steht als c -Achse auf den a -Achsen senkrecht. Andererseits nimmt man in Analogie zum kubischen System die Kanten des Grundrhomboeders $\{10\bar{1}1\}$ zu Koordinatenachsen. Es sind dann alle drei Achsen gleich lang, die Winkel, die sie miteinander bilden, gleich groß, aber von 90° verschieden. In diesem Falle ist somit $\alpha = \beta = \gamma =$ eine Artkonstante. Die erste Art der Symbolisierung nennt man die *Bravais*-sche, die zweite die *Millersche*. Es gelten, wenn $(h\bar{k}i\bar{l})$ die *Bravais*-schen, (pqr) die *Millerschen* Symbole darstellen, folgende (Seite 120 bewiesenen) Transformationsgleichungen:

$$\begin{aligned} p &= 2h + k + l & q &= k - h + l & r &= -2k - h + l \\ h &= \frac{p - q}{3} & k &= \frac{q - r}{3} & i &= h + k & l &= \frac{p + q + r}{3} \end{aligned}$$

Die letztere Symbolisierung wird man nur dann mit gewissem Vorteil anwenden können, wenn die Kristalle pseudokubisch sind oder doch rhomboedrische Translationsgruppe (siehe Seite 77) besitzen. In den Kristallbildern sind die *Bravaisschen* Symbole verwendet. Die Typen der stereographischen Projektion, Fig. 311a, b, entsprechend Fig. 17—25 sind in beiderlei Bezeichnungen ausgeführt, aber beide Mal mit der Hexagyroide als Vertikalachse.

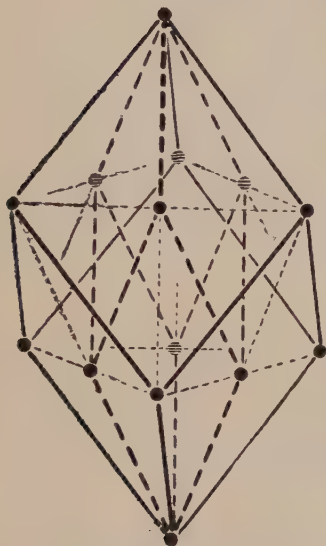


Fig. 312. Ein allseitig flächenzentriertes Rhomboeder enthält immer ein einfachprimitives Rhomboeder.

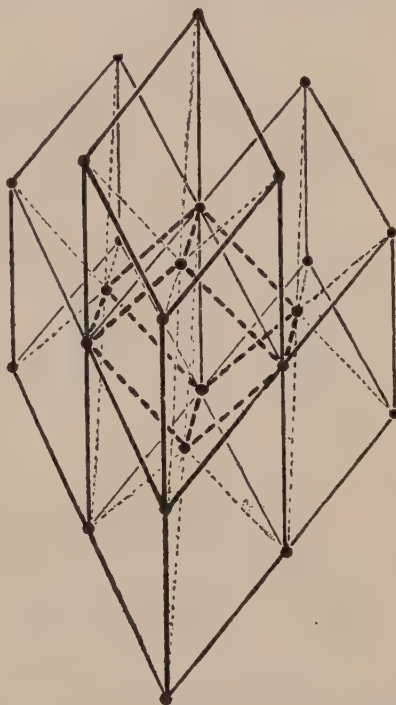


Fig. 313. Aus innenzentrierten, doppeltprimitiven Rhomboedern lassen sich einfachprimitive konstruieren.

Einfachste Berechnung:

1 : c, beziehungsweise c (*Bravais*) wie im hexagonalen System.

$\alpha = \beta = \gamma$ bei *Millerscher* Symbolisierung aus Winkel $[001]/[01\bar{1}]$

$$= 90^\circ - \frac{\alpha}{2}.$$

Beispiele von Winkelbeziehungen an Calcit sind schon Seite 23 angegeben worden.

Beispiele:

Rhomboedrische Tetartoedrie:

Natriumperjodat-Hexahydrat = $[\text{JO}_4]\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $a:c = 1:1,0942$.

Rhomboedrische Hemimorphie:

Turmalin = kompliziertes Borsilikat; $a:c = 1:0,4476$. (Fig. 315.)

Pyrrargyrit (Rotgiltigerz) = $[\text{SbS}_3]\text{Ag}_2$; $a:c = 1:0,7892$. (Fig. 316.)

Rhomboedrische Paramorphie:

Diopas = $[\text{SiO}_4]_{\text{H}_2}^{\text{Cu}}$; $a:c = 1:0,5342$. (Fig. 317.)

Dolomit = $[\text{CO}_3]_2\text{CaMg}$; $a:c = 1:0,8322$.

Rhomboedrische Enantiomorphie:

β -Quarz = SiO_2 unterhalb 575° ; $a:c = 1:1,09997$. (Fig. 318.)

Rhomboedrische Holoedrie:

Calcit = CaCO_3 ; $a:c = 1:0,8543$. (Siehe die Fig. 17—25 auf Seite 22.)

Hämatit (Eisenglanz) = Fe_2O_3 ; $a:c = 1:1,3655$. (Fig. 320—322.)

Korund = Al_2O_3 ; $a:c = 1:1,3652$. (Fig. 319.)

Die Kristalle des rhomboedrischen Kristallsystemes können eine Wiederholung parallel gleich umgebener Massenpunkte in hexagonalen oder rhomboedrischen Raumgittern aufweisen (siehe Seite 77). Das rhomboedrische Raumgitter läßt sich, wenn vorhanden, immer einfach primitiv wählen. Die Figuren 312 und 313 zeigen, wie innenzentrierte und allseitig flächenzentrierte Rhomboeder mit einfachen in Beziehung stehen. Es seien, auf ein einfaches Rhomboederparallelepiped bezogen, wie in den vorhergehenden Systemen, die möglichen Punktzähligkeiten mit ihren Symmetriebedingungen vermerkt.

Tabelle 24. Punktzähligkeiten in rhomboedrischen Raumsystemen

Symmetriebedingung Freiheitsgrade	Zähligkeiten von Punktlagen im einfachen Rhomboeder bei Sitz auf:								beliebig
	C_s	C_i	C_{2h}	C_3	C_{3v}	C_{3i}	D_3	D_{3d}	
	2	0	0	1	1	0	0	0	3
Tetartoedrie . . .	—	—	—	1	—	—	—	—	3
Hemimorphie . .	3	—	—	2	1	—	—	—	6
Paramorphie . .	—	3	—	2	—	1	—	—	6
Enantiomorphie .	—	—	—	2	—	—	1	—	6
Holoedrie	6	6	3	4	2	2	2	1	12

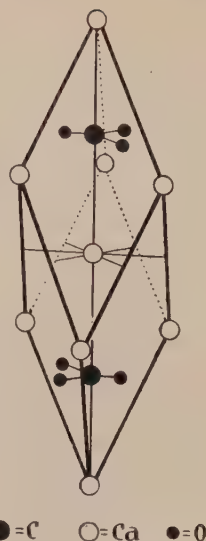
1:2:3:4:6:12 sind maximal mögliche Verhältnisse verschiedener Zähligkeiten von Punktlagen.

Im rhomboedrisch holoedrisch kristallisierenden Calcit liegt ein interessantes Strukturbeispiel vor. Fig. 314 zeigt die Atomanordnung in einem Strukturrhomboeder. Mit den Eckpunkten gleichwertig ist das Zentrum des Rhomboeders, die Ca-Atome nehmen diese zweizähligen Lagen ein. Entsprechend der chemischen Formel 2CaCO_3 müssen dann die C-Atome ebenfalls zweizählige Punktlagen, die unter sich gleich-

wertigen O-Atome jedoch sechszählige Punktlagen einnehmen. In der Tat zeigt eine nähere Strukturbetrachtung, daß die Ca-Atome in Symmetriezentren auf den Trigyre (C_{3i}), die C-Atome in Schnittpunkten von Digyren mit der Trigyre (bzw. Hexagyroide) also in Punkten D_3 , die O-Atome auf Digyren (C_2) liegen. Während somit Ca und C durch die Trigyre in sich selbst übergeführt werden, müssen die O-Atome um diese Richtungen trigyrisch verteilt sein.

Viele rhomboedrische Kristallarten sind pseudokubisch oder pseudohexagonal. Zwillingsbildungen, die eine höhere Symmetrie innerhalb des Systems oder den Übergang ins hexagonale, bzw. kubische System anstreben, sind recht häufig. Bereits Seite 182 sind zwei Zwillingsbildungen des enantiomorphen Quarzes genannt worden, die typische Ergänzungskomplexe darstellen. Im übrigen sind Basis- und Rhomboederflächen besonders gerne Zwillingssebenen. (Siehe z. B. die Fig. 323—326.)

Die pseudokubischen Kristalle sind vorwiegend isometrisch, die pseudohexagonalen oft auch tafelig bis stengelig entwickelt.



● = C ○ = Ca ● = O

Fig. 314.
Struktur von Calcit.

Rhomboedrische Kristalle

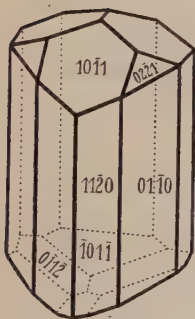


Fig. 315.

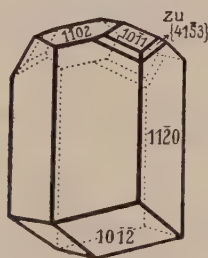


Fig. 316.

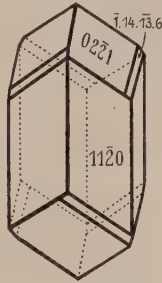


Fig. 317.

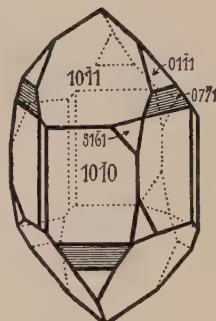


Fig. 318.

- Fig. 315. Turmalin (hemimorph). Kombination oberer und unterer, positiver und negativer trigonaler Pyramiden mit einem trigonalen Prisma I. Stellung und dem hexagonalen Prisma II. Stellung.
- Fig. 316. Pyrargyrit (hemimorph). Kombination trigonaler Pyramiden mit einer ditrigonalen Pyramide und dem hexagonalen Prisma II. Stellung.
- Fig. 317. Dioptas (paramorph). Kombination von Rhomboedern II. und III. Stellung mit dem hexagonalen Prisma II. Stellung.
- Fig. 318. Quarz (enantiomorph). Kombination positiver und negativer Rhomboeder mit dem hexagonalen Prisma I. Stellung und einem rechten Trapezoeder.



Fig. 319.

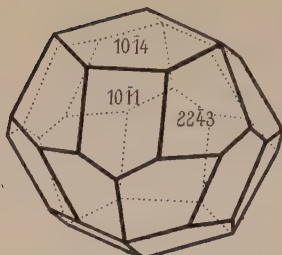


Fig. 320.

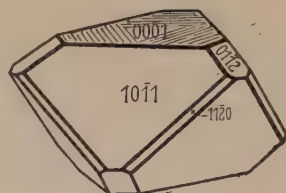


Fig. 321.

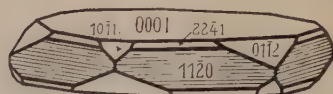


Fig. 322.

Fig. 319. Khorund (holoedrisch). Kombination einer hexagonalen Bipyramide II. Stellung mit dem Basispinakoid und einem negativen Rhomboeder.

Fig. 320 bis Fig. 322. Hämatit (holoedrisch). Verschiedene Kombinationen, an denen Basispinakoide, Rhomboeder, hexagonale Prismen und Bipyramiden beteiligt sind.

Zwillingsbildungen rhomboedrischer Kristalle

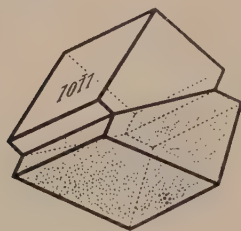


Fig. 323.

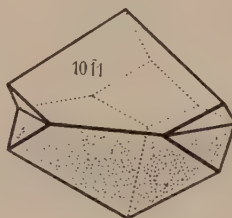


Fig. 324.

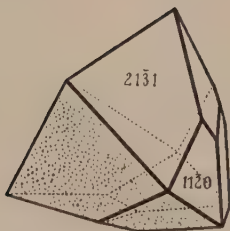


Fig. 325.

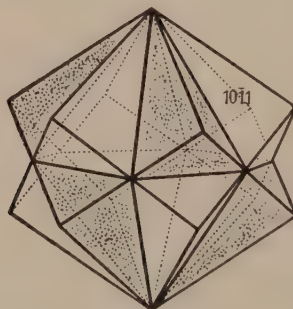


Fig. 326.

Fig. 323—325. Calcit (Kalkspat), $[\text{CO}_3]\text{Ca}$, rhomboedrisch holoedrisch; Zwillinge nach $(0112) = \text{Fig. 323}$, nach $(0001) = \text{Fig. 324}$, nach einer Fläche von $(1011) = \text{Fig. 325}$.

Fig. 326. Chabasit (Würfelzeolith), $[\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}_2} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rhomboedrisch; Zwillinge nach (0001) . (Siehe auch die Fig. 345 auf Seite 237.)

g) Kubisches Kristallsystem

(Stereographische Projektionen siehe Seite 132/133)

Für alle hierher gehörigen Kristalle ist die relative Metrik die gleiche. $a = b = c = 1$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Entsprechende Flächen bilden die gleichen Winkel miteinander; die stereographische Projektion (siehe Fig. 327 und 328) ist für alle Substanzen mit gleichen Formen dieselbe.

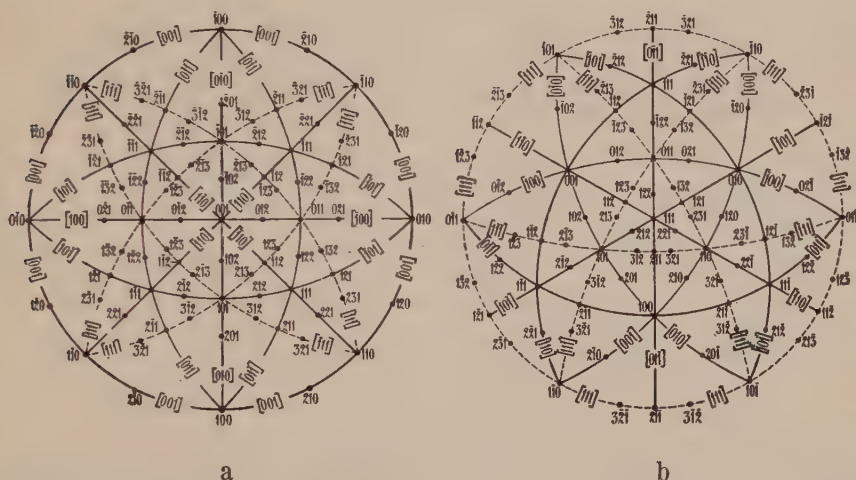


Fig. 327. Stereographische Projektion: a) auf (001) und b) auf (111) — vergl. hiermit Fig. 311a — einiger wichtiger Flächen und Zonen des kubischen Systems. Stärke der Zonenkreise entsprechend ihrer Wichtigkeit abgestuft.

Beispiele:

Kubische Tetartoedrie:

Ullmannit = NiSbS .

Kubische Enantiomorphie:

Sylvin = KCl .

Kubische Paramorphie:

Pyrit = FeS_2 . (Siehe Fig. 335 bis Fig. 338. Fig. 337 vielschichtig!)

Kubische Hemimorphie:

Zinkblende = ZnS . (Siehe Fig. 339 und Fig. 340.)

Fahlerz = Sulfosalz. (Siehe Fig. 341.)



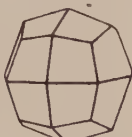








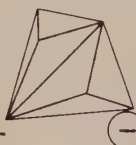








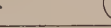

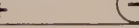

Kubische Holloedrie:

Granat = $[\text{SiO}_4]_3\text{Al}_2\text{Ca}_2$. (Fig. 330 und Fig. 331.)Fluorit = CaF_2 . (Fig. 332.)Bleiglanz = PbS . (Fig. 333 und Fig. 334.)Magnetit = Fe_3O_4 . (Fig. 342.)

Tabelle 25. Kubisches

	$\{100\}$	$\{110\}$	$\{111\}$	
 <i>Hexakisoktaedr. Klasse</i>	 	<i>Hexaeder</i>  	<i>Rhombendodekaeder</i>  	<i>Oktaeder</i>
 <i>Dyakisdodekaedr. Klasse</i>	<i>Formen wie in Klasse 1</i>			
				
 <i>Hexakis-tetraedr. Klasse</i>	<i>Formen wie in Klasse 1</i>			
			 	<i>Tetraeder</i>
 <i>Pentagonikositetraedr. Klasse</i>	<i>Formen wie in Klasse 1</i>			
				
 <i>Tetraedr. pentagondodekaedr. Klasse</i>	<i>Formen wie in Klasse 1</i>			
			 	<i>Tetraeder</i>

System. (Übersicht.)

$\{hko\}$		$\{hhh\}$		$\{hkk\}$		$\{hkl\}$				
	Tetrakis hexaeder		Triakisoktaeder		Deltoidohsitetraeder		Hexakisoktaeder	Holoedrie		
						Asymmetrisch				
	Pentagondodekaeder	Formen wie in Klasse 1				Dyakisdodekaeder	Paramorphie			
		Asymmetrisch								
Form wie in Klasse 1	Asymmetrisch		Deltoidododekaeder		Triakis tetraeder		Hexakis tetraeder	Hemimorphie		
Asymmetrisch						Asymmetrisch				
Formen wie in Klasse 1		Formen wie in Klasse 1					Pentagonikositetraeder	Enantiomorphie		
					Asymmetrisch					
	Pentagondodekaeder		Deltoidododekaeder		Triakis tetraeder		Tetraeder	Tetartoedrie		
										
Asymmetrisch										

In Tabelle 25 (S. 232 und 233) sind die Formen des kubischen Systems zusammengestellt. Unterhalb der verschiedenen Figuren ist jeweils eine einzelne Fläche mit den auf ihr senkrechten Symmetrieelementen gesondert dargestellt. Wo positive und negative, linke und rechte Formen zu unterscheiden sind, ist die der betreffenden Figur entsprechende Stellung durch den Kreis angedeutet.

Nach Seite 78 lassen sich dreierlei kubische Elementarparallelepipede unterscheiden, der einfache, der innenzentrierte und der allseitig flächenzentrierte Würfel. Als mögliche Symmetrieeigenschaften diskreter Punkte kommen an sich neben der Total-symmetrie alle Symmetrien in Frage, die für tetragonale und rhomboedrische Dis-

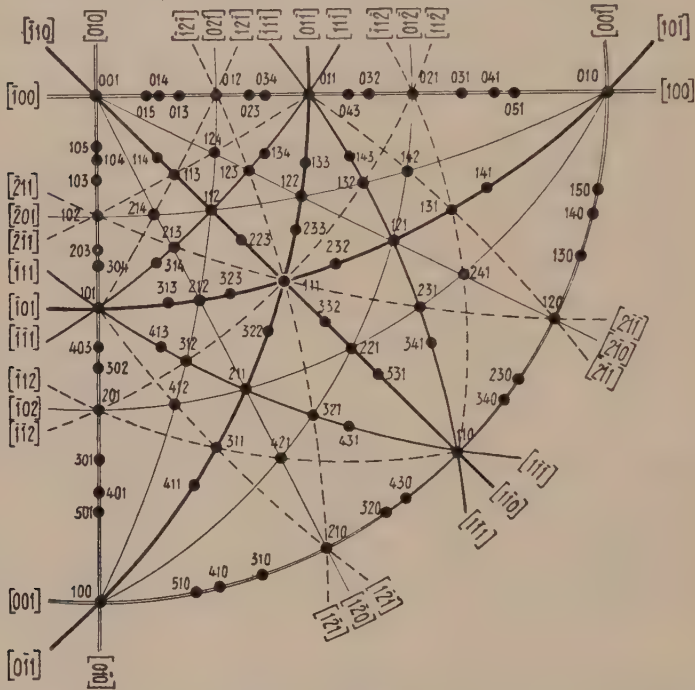


Fig. 328. Stereographische Projektion aller Flächen (hkl) des kubischen Systems mit einer Indizesquadratsumme ≤ 26 . Stärke der Zonenkreise gemäß ihrer Wichtigkeit abgestuft. Entsprechende gnomonische Projektion in Fig. 144, Seite 123.

kontinuen aufgezählt wurden. Außerdem in den Hemiedrien die der kubischen Tetartoedrie, in der Holoedrie noch die der kubischen Hemiedrien. Das ergibt naturgemäß unter Umständen eine Fülle verschieden-zähliger Punktlagen. Bei einfacher Translationsgruppe sind beispielsweise in der Holoedrie 1-, 3-, 6-, 8-, 12-, 24-, 48-zählige oder 2-, 6-, 8-, 12-, 16-, 24-, 48-zählige oder 2-, 4-, 6-, 8-, 12-, 24-, 48-zählige Punktlagen möglich. Die doppelten Zähligkeiten treten bei innenzentriertem, die vierfachen bei allseitig flächenzentriertem Gitter auf.

Für die Seite 174 erläuterte Steinsalzstruktur einer Verbindung AB sei zur Erläuterung eine kleine Skizze beigelegt. Wir betrachten die Masche einer Massenebene (001) und zeichnen darin alle auf dieser Ebene senkrecht stehenden Symmetrieelemente ein, die mit der Punktanordnung nicht in Widerspruch stehen. (Fig. 329.) Einfach schraffierte Bänder sind Spuren von Spiegelebenen, durchbrochen schraffierte

Bänder Spuren von Gleitspiegelebenen. Die Einstichpunkte der Achsen sind durch die Seite 56 und Seite 58 erläuterten Symbole gekennzeichnet. In der Ebene liegende Digyren und Tetragyren sind einfache Linien, Schraubenachsen durchbrochene Linien. Der um die Figur geschlagene Kreis soll andeuten, daß die Zeichnungsebene selbst Spiegelebene ist. In allen Punkten A und B stechen außerdem 4 Trigyren ein. Man erkennt, daß die Atomschwerpunkte in den spezialisierten Punktlagen sich befinden und durch viele Deckoperationen in sich selbst übergeführt werden. Wenn sie gestaltlich nicht so beschaffen sind, daß alle diese Operationen Deckbewegungen darstellen, setzen sie naturgemäß die Gesamtsymmetrie herunter. Deutlich ist auch an diesem

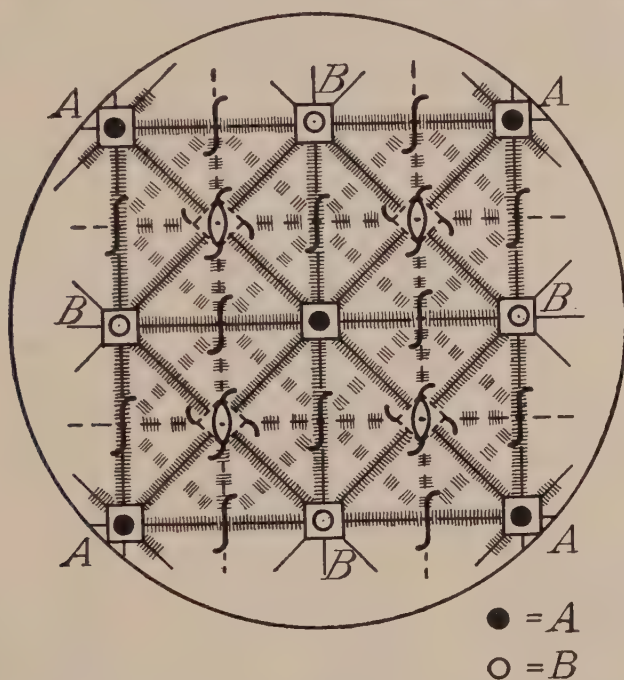


Fig. 329. \mathcal{O}_h^5 Atomverteilung, Symmetrieebenen und Achsen auf $(001)_0$ bei Steinsalzbautypus.

Beispiel zu sehen, wie vielerlei qualitativ verschiedene Punktlagen ein kubisches Diskontinuum enthalten kann.

In den Hemiedrien sind Zwillingsbildungen nach denjenigen Ebenen, die in der Holloedrie zusätzliche Spiegelebenen sein können, häufig. Sonst sind die verbreitetsten Zwillingsbildungen die nach (111) , beziehungsweise $[111]$. Die Ausbildung der Kristalle ist meistens die isometrische.

Die zahlreichen Kristallbilder der vorangehenden Abschnitte sind zum großen Teil orthogonale Projektionen der Kristallpolyeder auf eine geeignete Ebene als Projektionsebene und ergeben sich dadurch, daß man durch die Endpunkte der einzelnen Kanten Lote auf die Projektionsebene fällt und ihre Fußpunkte miteinander verbindet. Die Lage der Projektionsebene kann an und für sich beliebig gewählt werden. Bei den Fig. 110, 283, 302 (Kopfbilder) ist es die Basisfläche, bei Fig. 140 (Vorderansicht) die Ebene $(10\bar{1}0)$. Bei andern Figuren hat sie eine allgemeinere Lage, ist also zu allen kristallographischen Achsen mehr oder weniger geneigt; zu allen gleich geneigt ist sie bei Fig. 206.

Kubische Kristalle

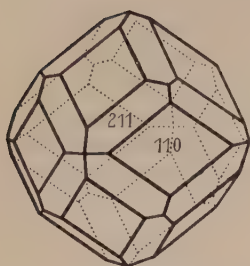


Fig. 330.

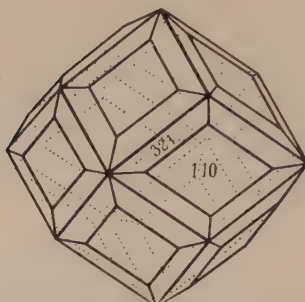


Fig. 331.

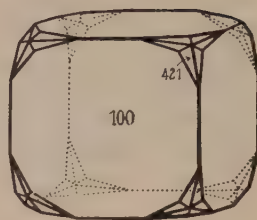


Fig. 332.

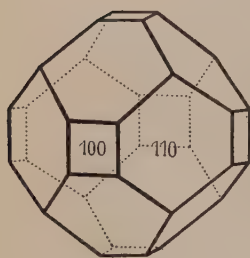


Fig. 333.

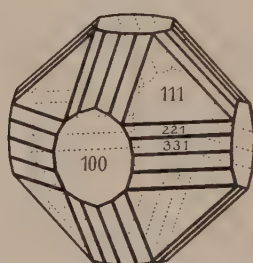


Fig. 334.

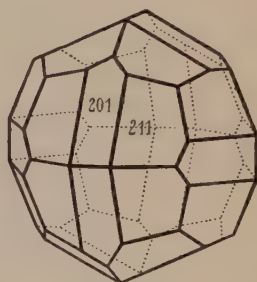


Fig. 335.

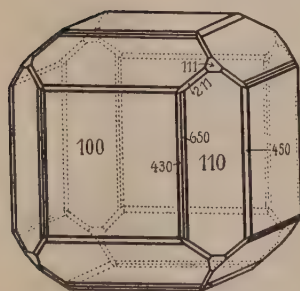


Fig. 336.

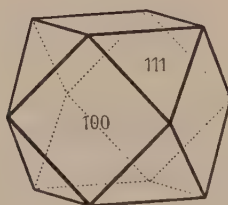


Fig. 337.

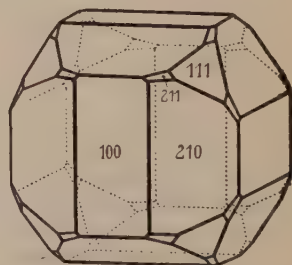


Fig. 338.

Fig. 330. Granat (holoedrisch). Rhombendodekaeder mit Deltoidikositetraeder, in Fig. 331 statt letzterem ein Hexakisoktaeder.

Fig. 332. Fluorit (holoedrisch). Würfel mit Hexakisoktaeder.

Fig. 333. Bleiglanz (holoedrisch). Würfel mit Rhombendodekaeder, in Fig. 334 Würfel mit Oktaeder und Triakisoktaedern.

Fig. 335. Pyrit (paramorph). Pentagondodekaeder und Deltoidikositetraeder.

Fig. 336. Pyrit (paramorph). Würfel mit Pentagondodekaedern, Rhombendodekaeder, Oktaeder und Deltoidikositetraeder. Die in Fig. 337 dargestellte Kombination des Würfels mit Oktaeder (Kubo-Oktaeder) ist vieldeutig. Fig. 338 ähnlich Fig. 335 (Stellung!) mit Würfel und Oktaeder.

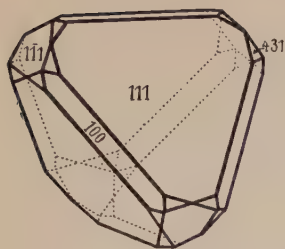


Fig. 339.

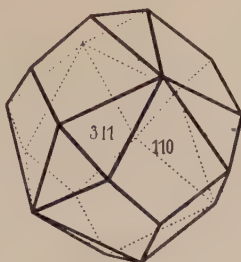


Fig. 340.

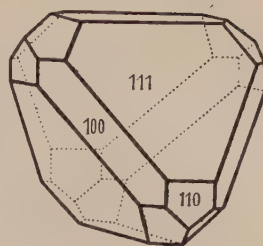


Fig. 341.

Fig. 339. Zinkblende (hemimorph). Positives und negatives Tetraeder mit Würfel und Hexakistetraeder.

Fig. 340. Zinkblende (hemimorph). Rhombendodekaeder mit posit. Triakistetraeder.

Fig. 341. Fahlerz (hemimorph). Positives Tetraeder mit Würfel und Rhombendodekaeder.

Zwillinge kubischer Kristalle

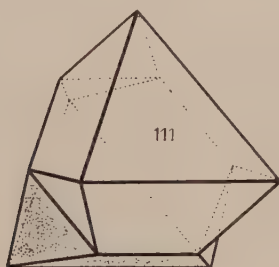


Fig. 342.

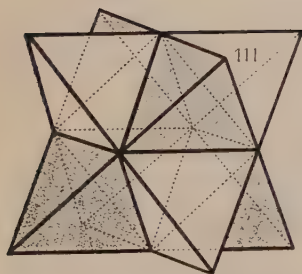


Fig. 343.

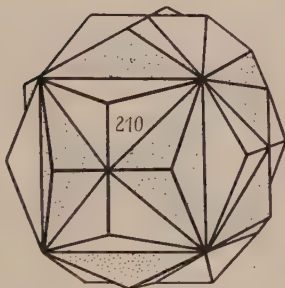


Fig. 344.

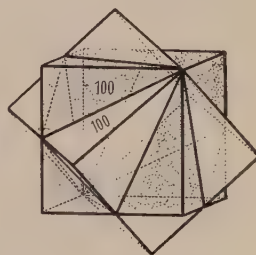


Fig. 345.

Fig. 342. Magnetit, $[\text{Fe}_2\text{O}_4]\text{Fe}$, kubisch holoeidrisch; Zwillung nach (111). So genanntes Spinellgesetz.

Fig. 343. Diamant, C, scheinbar kubisch hemimorph und dann verzwillingt nach (100).

Fig. 344. Pyrit, $[\text{S}_2]\text{Fe}$, kubisch paramorph; verzwillingt nach (110), sogenanntes „Eisernes Kreuz“.

Fig. 345. Fluorit, CaF_2 , kubisch holoeidrisch; verzwillingt nach (111).

Die Stellung des Kristalls gegenüber der Projektionsebene kann durch zwei Winkel näher bestimmt werden. Zunächst sei die Ebene (100), bzw. (1010) des Kristalls der vertikalen Projektionsebene parallel und die c-Achse senkrecht gestellt. Dann werde der Kristall um eine in der Projektionsebene gelegene und zur c-Achse normale Richtung (mit Ausnahme des triklinen Systems ist das die b-Achse) um den Winkel φ nach vorne geneigt und hierauf um die nunmehr in die neue Lage gerückte c-Achse um den Winkel ψ von rechts nach links so gedreht, daß die positive b-Achse etwas nach vorne tritt.

Je nach den speziellen Werten von φ und ψ wird das Aussehen der Projektion ein ganz anderes sein. Sollen nicht bloß allgemeine Lagebeziehungen, sondern wirkliche Größenverhältnisse zur Darstellung gelangen, so ist es unerläßliche Bedingung, daß die darzustellenden Gebilde der Projektionsebene gegenüber möglichst übereinstimmende Lage haben. Dies trifft z. B. zu für die in den Fig. 85–90 dargestellten Achsenkreuze. Seit langem ist es in der Kristallographie üblich, φ und ψ durch die Bedingungen zu definieren: $\sin \varphi = 1/9$, $\tan \psi = 1/3$, d. h. $\varphi = 6^\circ 23'$, $\psi = 18^\circ 26'$. In andern Fällen werden die runden Zahlen $\varphi = 10^\circ$, $\psi = 20^\circ$ bevorzugt. Unter Zugrundelegung dieser (oder ganz ähnlicher Werte) ist der Großteil der voranstehenden Kristallbilder gezeichnet. Auf eine ältere Darstellungsart, die φ viel größer nimmt, geht etwa Fig. 315 zurück. Der Vergleich mit der z. T. verwandten, aber nach den gewöhnlichen Werten von φ und ψ konstruierten Fig. 317 ist interessant und fällt zu gunsten der letztern aus.

Die orthogonale Projektion bedeutet eine Einschränkung der Mannigfaltigkeit; auch die schiefe Parallelprojektion wäre zulässig. Diese kommt dadurch zustande, daß die projizierenden Strahlen nicht mehr, wie vorhin angenommen wurde, auf der Projektionsebene senkrecht stehen, sondern dazu irgendwie geneigt sind. Es gilt dann der interessante, von *Pohlke* stammende Satz, daß die ganz beliebigen, von einem Punkt O ausstrahlenden Vektoren OA, OB, OC (die vier Punkte O, A, B, C dürfen natürlich nicht auf ein und derselben Geraden liegen) aufgefaßt werden können als die Projektionen der drei positiven Achsen des kubischen Achsenkreuzes (allgemeiner des triklinen Achsenkreuzes mit zum voraus gegebenen Werten $a : b : c$, α , β , γ). Dieser Satz gestattet außerordentlich bequeme Konstruktionen in allen jenen Fällen, wo die Figur nur allgemeine Lagebeziehungen erläutern soll. Als Beispiele könnten manche der Fig. 40–67, insbesondere Fig. 49 dienen¹⁾.

Die Zentralprojektion, d. h. jene Projektionsart, bei der die projizierenden Strahlen durch einen außerhalb des Kristalls gelegenen Punkt gehen, fällt für kristallographische Zwecke außer Betracht, weil sie eine der fundamentalen Eigenschaften des Kristalls, den Zonenverband, in der Darstellung nicht zur Geltung bringt.

Die Zeichnung der Kristallbilder kann im einzelnen nach den Regeln der darstellenden Geometrie erfolgen. Natürlich haben sich im Laufe der Zeit auch spezielle kristallographische Methoden ausgebildet. Die eine, einfachere und immer verwendbare, legt der Zeichnung das Achsenkreuz zugrunde, die andere geht von der stereographischen oder gnomonischen Projektion aus.

1. Das Kristallzeichnen auf Grund des Achsenkreuzes. O sei der Schnittpunkt dreier aufeinander senkrecht stehender kubischer Koordinatenachsen, A_1 , A_2 , A_3 seien drei von O gleich weit entfernte Punkte auf der $+a_1$ -, $+a_2$ -, $+a_3$ -Achse. Mit OA_1 , OA_2 , OA_3 bezeichnen wir die orthogonalen Projektionen dieses Koordinatenkreuzes auf die Zeichnungsebene, wobei die Stellung von OA_1 , OA_2 , OA_3 gegenüber der Projektionsebene durch die oben definierten Winkel φ und ψ charakterisiert wird.

¹⁾ Es mag hier noch besonders vermerkt werden, daß die Fig. 40/45, 47, 48, 50/67 die betreffenden räumlichen Gebilde von links gesehen zeigen.

Es wird nun zur Zeichnung des Koordinatenkreuzes zweckmäßig sein, wenn wir die Punkte O , A_1 , A_2 , A_3 durch ihre Koordinaten, bezogen auf ein in der Ebene liegendes rechtwinkliges Koordinatensystem Y, Z , zahlenmäßig festlegen. Letzteres System wählen wir so, daß O Nullpunkt ist und die projizierte c -Achse mit der positiven Z -Achse der Richtung nach zusammenfällt. A_3 liegt dann auf der Z -Achse, A_2 fällt in den untern, rechten Quadranten, in geringer Entfernung von der positiven Y -Achse; A_1 endlich kommt in den untern linken Quadranten zu liegen. Setzen wir $OA_1 = OA_2 = OA_3 = 1$, so ergeben sich für die Koordinaten Y, Z folgende Funktionen von φ und ψ .

$$A_1: -\sin \psi; -\cos \psi \sin \varphi \quad A_2: \cos \psi; -\sin \psi \sin \varphi \quad A_3: 0; \cos \varphi.$$

Ist $\sin \varphi = 1/9$ und $\tan \psi = 1/3$, so bekommt man Werte, die nachstehenden einfachen Zahlen genau (A_1 , A_2) oder doch fast genau (A_3) proportional sind.

$$A_1: -18; -6 \quad A_2: 54; -2 \quad A_3: 0; 57.$$

Auf Millimeterpapier lassen sich somit das Achsenkreuz und die Maßeinteilung der drei Achsen leicht und rasch zeichnen. Die Endpunkte der negativen Achsen sind zu A_1 , A_2 , A_3 bezüglich O zentrosymmetrisch. Multipliziert man die Koordinaten von A_3 , bzw. von A_1 und A_3 mit c , bzw. mit a und c , d. h. verlängert man die Achsen OA_3 , bzw. OA_1 und OA_3 dem Verhältnis $1:c$, bzw. $1:a$ und $1:c$ entsprechend, so erhält man das tetragonale, bzw. rhombische Achsenkreuz. In der gleichen Weise ergibt sich die c -Achse des hexagonalen, monoklinen und triklinen Achsenkreuzes, während eine einfache Überlegung für die a -Achse des monoklinen Systems allgemein auf die Koordinaten führt:

$$A: -a \sin \psi \sin \beta; -a \cos \psi \sin \varphi \sin \beta + a \cos \varphi \cos \beta.$$

Im hexagonalen System entspricht a_2 der gleichbenannten Achse des kubischen Systems; die beiden andern Nebenachsen sind (entsprechend einem ψ -Wert, der um 30° größer oder kleiner ist, als er im kubischen System für A_1 gilt) durch folgende Koordinatenpaare definiert:

$$A_1: -\sin(\psi + 30^\circ); -\cos(\psi + 30^\circ) \sin \varphi. \quad A_2: -\sin(\psi - 30^\circ); -\cos(\psi - 30^\circ) \sin \varphi.$$

Im übrigen vereinfacht sich die Konstruktion, wenn man beachtet, daß der Vektor $A_1 \rightarrow (-A_2)$ dem Vektor $O \rightarrow A_2$ parallel und gleich ist (vergl. Fig. 89).

Wegen $\alpha \neq 90^\circ$ hat im triklinen System OB nicht mehr dieselbe Lage wie im kubischen System. Für A gelten ähnliche Ausdrücke wie für das monokline Achsenkreuz, nur tritt an Stelle von ψ der Ausdruck $90^\circ - (C - \psi)$, falls mit C der Winkel $(100):(010)$ (vergl. Seite 110) bezeichnet wird. Man hat so:

$$A: -a \cos(C - \psi) \sin \beta; -a \sin(C - \psi) \sin \varphi \sin \beta + a \cos \varphi \cos \beta$$

$$B: \cos \psi \sin \alpha; -\sin \psi \sin \varphi \sin \alpha + \cos \varphi \cos \alpha$$

$$C: 0; c \cos \varphi.$$

Nach Fig. 142 läßt sich das rhomboedrische Achsenkreuz aus dem zugehörigen hexagonalen leicht herleiten. Als Koordinaten findet man (vergl. die a -Werte des triklinen Achsenkreuzes)

$$A_i = -\cos(2m_i\pi - \psi) \sin \chi; -\sin(2m_i\pi - \psi) \sin \varphi \sin \chi + \cos \varphi \cos \chi.$$

Darin bezeichnet χ die Neigung der Grundrhomboederkante gegenüber der c -Achse (mit Hilfe des Achsenwinkels α [vergl. Fig. 142] berechnet man $\sin \chi = 2 \sin \alpha/2$), und m_i hat der Reihe nach die Werte $1/4$, $11/12$, $7/12$.

Wie die Kristallbilder zu konstruieren sind, nachdem das Achsenkreuz einmal gezeichnet ist, soll an einem einfachen Beispiel erläutert werden. Ist etwa das Deltoidikositetradar $\langle 211 \rangle$ darzustellen, so würde man zunächst nach Art der Fig. 107 zwei beliebige, aneinander stoßende Flächen dieser Form, vielleicht (211) und (121) , konstruieren. Dieselben treffen sich auf der c -Achse im nämlichen, durch einen Ur-

sprungsabstand $= 2 \cdot OA_3$ bestimmten Punkt $A_3^{(2)}$. Außerdem schneiden sich ihre Spuren auf der Achsenebene $(001)_0$ in einem Punkt, dessen Verbindungslinien mit A_1 , A_2 und $A_3^{(2)}$ (vergl. Fig. 181) sofort drei der gesuchten 48 Kanten in Richtung und Lage geben. Behandelt man in ähnlicher Weise die Flächenpaare (121) , (112) und (112) , (211) , so sind alle neun Kanten bestimmt, welche im ersten Oktanten, bezw. an dessen Grenze liegen, und es ist sofort ersichtlich, daß man, so weiterfahrend, nach und nach ein Bild der ganzen Form bekommt. Auch Kombinationen lassen sich in dieser Art zeichnen, nur ist auf den eventl. verschiedenen Zentrumsabstand nicht gleichwertiger Flächen gut zu achten. Auch wird es zuweilen schwierig sein, sich in der verwirrenden Fülle von Linien zurecht zu finden. Außerdem darf nicht vergessen werden, daß im allgemeinen nicht alle Linien, in denen sich die Flächen einer Form oder Kombination zu zweien schneiden, zugleich als Kanten auftreten. Als Beispiele verhältnismäßig komplizierter Konstruktionen sind etwa die Pentagonikositetraeder, die tetraedrischen Pentagondodekaeder und selbst die Hexakisoktaeder zu nennen. Etwelche Vereinfachung mag sich in vielen Fällen ergeben, wenn man die Kanten nicht als Schnittpunkt zweier Flächen, sondern mit Hilfe ihrer errechneten Symbole $[uvw]$ bestimmt. Man kann dann jede Kante in ihrer Richtung einzeichnen, indem man u a auf der projizierten a-Achse, v b auf der projizierten b-Achse und w c auf der projizierten c-Achse abträgt und den nach Art vektorieller Addition bestimmten Punkt mit O verbindet.

Noch eleganter ist zumeist das andere Verfahren, bei dem man vorerst — sei es rechnerisch, sei es konstruktiv — die Eckpunkte des Polyeders vermittelt. Es sei z. B. das positive Hexakistetraeder $\{hkl\}$ ($h > k > l$) zu konstruieren (vergl. Fig. 181 auf S. 163). Wir haben dreierlei Eckpunkte: die digyrischen mit je 2 und 2 Kanten sind die Achsenendpunkte (A_1 , A_2 , A_3), die (stumpferen und spitzeren) trigyrischen mit je 3 und 3 Kanten ergeben sich rechnerisch in folgender Weise. $\{hkl\}$ ist eine Ebene, welche beiden vorderen, rechts gelegenen trigyrischen Ecken angehört. Ihre Gleichung ist (Abschnitt auf der ersten Achse = 1)

$$hx + ky + lz = h.$$

Die Koordinaten der oberen der beiden Ecken haben den Bedingungen $x = y = z$, die der unteren den ähnlichen Bedingungen $x = y = -z$ zu genügen. Man erhält daher als Koordinaten dieser beiden Eckpunkte

$$x = y = z = \frac{h}{h+k+l}, \text{ bzw. } x = y = -z = \frac{h}{h+k-l}.$$

Vorzeichenwechsel (analog wie bei Flächen des positiven, bezw. negativen Tetraeders) liefert je vier zusammengehörige Tripel, nämlich:

$$xyz, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, \bar{x}y\bar{z}, x\bar{y}z \text{ und } x\bar{y}\bar{z}, \bar{x}yz, \bar{x}y\bar{z}, \bar{x}\bar{y}z.$$

Die Bestimmung der zugehörigen Punkte in der Projektionsebene ist selbstverständlich (siehe oben), so daß die verlangte Konstruktion einfach auf die Verbindung dieser Eckpunkte hinausläuft.

Als Abschluß dieser Koordinatendarstellung mag noch folgende Bemerkung Platz finden. In sämtlichen Kristallklassen ohne Zentrum der Symmetrie, gibt es Paare einfacher Formen, welche die Eigenschaft haben, daß einem Punkt xyz der einen Form ein Punkt $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ der anderen Form entspricht. Einfachste Beispiele sind etwa die beiden Tetraeder, aber auch linke und rechte hexagonale Trapezoeder oder die linken positiven und rechten negativen tetraedrischen Pentagondodekaeder usw. Liegt nun von einem solchen Formenpaar die eine mit den vordern und hintern Kanten gezeichnet vor, so ergibt sich die andere dadurch, daß nach halber Umdrehung der Figur in ihrer Ebene die hinteren Kanten als vordere und umgekehrt gezeichnet werden.

2. Das Kristallzeichnen auf Grund der stereographischen (gnomonischen) Projektion. Selbstverständlich muß es auch möglich sein, aus einem der für die Kristallberechnung üblichen Projektionsverfahren eine orthogonale Projektion des Formenbildes zu erhalten. Man benötigt dazu nur die Kenntnis der Beziehungen beider Darstellungsmethoden zueinander. So ist es heute vielfach üblich, aus der stereographischen oder gnomonischen Projektion die Kristallzeichnung herzuleiten. Es kann Fälle geben, bei denen dieses Verfahren den Vorzug vor dem soeben skizzierten verdient, im allgemeinen aber wird es zweckmäßiger sein, nicht diesen Umweg einzuschlagen, zumal dann, wenn $a:b:c$, α , β , γ und die Flächenindizes, das sind die einzigen Größen, die man zur freien Konstruktion des Kristallbildes braucht, gegeben oder leicht zu ermitteln sind. Immerhin seien die bei diesem zweiten Verfahren angewandten Prinzipien kurz erläutert:

Unsere Projektionsebene ist eine durch den Kugelmittelpunkt gehende Ebene, deren Pol P auf jenem Grundkreisradius liegt, der mit dem durch (100) gehenden nach rechts hin den Winkel ψ einschließt. Auf diesem Radius ist die Lage des Poles P bestimmt durch den Winkelabstand φ vom Grundkreis¹⁾. Die Ebene selbst schneidet die Kugel in einem Großkreis, der nach Seite 97 ff. als zum Pol P gehörig in der stereographischen Projektion zu konstruieren ist. Er heiße Z.

Die Schnittpunkte von Z mit den einzelnen Zonenkreisen lassen sich mit dem Mittelpunkt des Grundkreises verbinden. Die so erhaltenen Radien stellen die projizierten Schnittlinien der neu zu wählenden Projektionsebene mit den zu den Zonen (= Kanten) senkrecht stehenden Flächen dar. Die Projektionen der zugehörigen Kanten selbst stehen darauf senkrecht.

Vorläufig ist unsere neue Projektionsebene gegen die Zeichnungsebene noch um $(90^\circ - \varphi)$ geneigt. Wir müssen sie daher in die Zeichnungsebene umklappen. Graphisch ist das am leichtesten folgendermaßen ausführbar. Man legt durch den Pol P der Projektionsebene und die Schnittpunkte der Zonenkreise mit der Zone Z gerade Linien und verlängert dieselben bis zum Schnitt mit dem Grundkreis. Die neu erhaltenen Schnittpunkte auf dem Grundkreis verbindet man mit dem Mittelpunkt desselben und erhält so die richtigen relativen Lagen der Schnittlinien der verschiedenen Zonenkreise mit der Projektionsebene. Die zugehörigen Kantenrichtungen stehen darauf senkrecht. So erhält man sukzessive alle Kantenrichtungen. Weiter verfährt man dann so, daß man mit irgendeiner Kante beginnt und durch ihre beliebig angenommenen beiden Endpunkte die andern, darin zusammenlaufenden Kanten konstruiert. Treffen sich zwei derselben wieder in einem Eckpunkt, so wiederholt man das nämliche Verfahren, treffen sie sich aber nicht, so ist das richtige Größenverhältnis durch eine passende Hilfszone zu bestimmen. Oktaeder, Tetraeder, Skalennoeder, allgemein Formen, die höchstens eine nicht dreieckige Grenzfläche haben, sind Beispiele der ersteren, Würfel, Trapezoeder usw. solche der andern Art.

Die Übertragung dieses Gedankens auf die gnomonische Projektion bietet keine Schwierigkeit.

¹⁾ Statt wie oben das Achsenkreuz der festgedachten Projektionsebene gegenüber zu drehen, hätte man auch — und das ist hier der Fall — das Achsenkreuz festhalten und die Projektionsebene aus ihrer Anfangslage parallel (100) in eine neue Lage bringen können. Ihre relative Stellung dem Achsenkreuz gegenüber wird dann die vorher angenommene werden, wenn man die Ebene z. B. vorerst um die c-Achse im Gegenurzeigersinn um den Winkel ψ dreht und sie hierauf um ihre Schnittgerade mit der Grundkreisebene um den Winkel φ nach hinten neigt. Auf diese Weise erklärt sich die definierte Lage von P.

B. Kristallphysik

I. Einleitung. Kristallphysik und Kristallsymmetrie

Die physikalischen Eigenschaften eines Kristalles sind naturgemäß von seinem strukturellen Bau abhängig. Dieser besitzt, wie aus dem ersten Kapitel hervorgeht, anisotropen Charakter. Man wird daher im allgemeinen erwarten müssen, daß auch das physikalische Verhalten kristalliner Körper ein richtungsverschiedenes ist. (Beispiele siehe Seite 7.) Nun muß aber berücksichtigt werden, daß dem physikalischen Vorgang an sich eine gewisse „Symmetrie“ zukommen kann, und daß es physikalische Eigenschaften gibt, bei denen schlechterdings von einem Richtungselement nicht gesprochen werden kann.

Man nennt physikalische Funktionen, die zur erschöpfenden Charakterisierung nur einen Zahlenwert (ohne irgendwelche, hier sogar sinnlose Richtungsangabe) erfordern, skalare Eigenschaften oder skalare Größen. Gesamtmasse, Gesamtvolumen, spezifisches Gewicht oder Dichte und Temperatur sind derartige Größen. Graphisch kann man skalare Eigenschaften durch Punkte darstellen, da ja jede Richtungsbeziehung fehlt. Man spricht daher auch etwa von Richtungselementen nullter Ordnung.

Im Gegensatz zu ihnen stehen jene physikalischen Eigenschaften, die zur Präzisierung neben einem Zahlenwert die Angabe einer Richtung benötigen, beispielsweise Kohäsion, Härte, Elastizität, Leitfähigkeit, Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Wellenbewegungen, Ausdehnung. Sie heißen vektorielle Eigenschaften (Vektoren) im wahren Sinne, denn schon Seite 7 haben wir ja gesehen, daß das Charakteristikum eines Vektors die zur absoluten Größe gehörige Richtung ist. Die vektoriellen Größen lassen sich nun hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften weiter gliedern in

1. polare Größen (Richtungselemente erster Ordnung),
2. axiale Größen (Richtungselemente zweiter Ordnung).

Das Sinnbild des polaren Vektors ist die mit einer Pfeilspitze zur Bezeichnung des Richtungssinnes versehene Strecke. Physikalisch repräsentiert die Strecke den zahlenmäßig ausgedrückten Effekt, der in der im Pfeilsinn durchlaufenen Richtung wahrnehmbar ist. Beide Angaben genügen zur eindeutigen Charakterisierung. Muß indessen noch angegeben werden, in welchem Sinne eine Richtung auf einer Ebene mit bestimmtem Umlaufscharakter senkrecht steht, so liegt ein axialer Vektor vor. Es handelt sich um vektorielle Eigenschaften mit bestimmtem Drehungscharakter. Eine mit einer Pfeilspitze versehene Strecke, senkrecht zu einem mit bestimmtem Drehpfeil versehenen Kreis, kann als Sinnbild gelten. Ob der Drehpfeil in die Uhrzeiger- oder Gegen-

uhrzeigerrichtung weist, unterscheidet positiv und negativ. Daß es sich bei dieser Unterscheidung um Vektoren mit verschiedenem Symmetriecharakter handelt, ist leicht ersichtlich. Der polare Vektor kann die Schnittlinie beliebig vieler Symmetrieebenen sein, der axiale Vektor nicht, denn durch die Spiegelung würde der bestimmte Drehsinn senkrecht zur Richtung in den Gegensinn umgewandelt, also gewissermaßen neutralisiert. Besitzt somit eine physikalische Eigenschaft den Charakter eines axialen Vektors, so wird diese Eigenschaft nicht in Richtungen parallel einer Schnittlinie von Spiegelebenen wahrnehmbar sein können.

Spricht man schließlich von Vektor kurzweg, so meint man damit eine einzigartige, einseitige Richtung. Zwischen Richtung und Gegenrichtung ist zu unterscheiden. Vektoriell in diesem Sinne ist nur eine physikalische Eigenschaft, bei deren Nachprüfung es einen Sinn hat, zwischen Richtung und Gegenrichtung zu unterscheiden. Untersuchen wir etwa die Ritzhärte (siehe Seite 7) auf einer Kristallfläche, das heißt, ziehen wir eine ritzende Spitze längs einer geraden Linie über die Kristallfläche hin, so ist durchaus denkbar, daß der dem Eindringen dieser Spitze entgegengesetzte Widerstand davon abhängig ist, ob die Spitze in der einen oder andern Richtung auf jener Geraden fortbewegt wird. Vergleicht man aber, zwecks Feststellung der Ausdehnung, den Abstand zweier Massenteilchen bei einer bestimmten Temperatur mit dem bei einer anderen Temperatur, so wird man das nur in relativem Sinne tun können. Es ist nicht angängig zu sagen, das eine Massenteilchen ist fixiert geblieben, das andere habe sich in einer bestimmten Richtung von ihm entfernt.

In allen Fällen nun, wo die Überlegung zeigt, daß es keinen Zweck hat, Richtung von Gegenrichtung zu unterscheiden, bzw. den einen Richtungssinn vor dem entgegengesetzten als ausgezeichnet anzusehen, drückt man dies schon in der Bezeichnung aus, indem man von Bivektoren oder Tensoren spricht. Ihnen entsprechen gewissermaßen zwei von einem Punkt in Richtung und Gegenrichtung ausgehende, gleichgroße Strecken mit entgegengesetzter Pfeilsymbolisierung. Auch die Tensoren lassen sich in polare und axiale sondern. Bei den letzteren sind in Richtung und Gegenrichtung die Drehungssinne absolut verschieden. Axialen Tensoren fehlen somit unter allen Umständen Symmetriezentren und Spiegelebenen, die ja den Drehungssinn in Richtung und Gegenrichtung gleich machen würden. Richtung und Gegenrichtung können dann nur durch senkrecht darauf stehende Digyren gleichwertig sein.

Die im Teil A eingeführten Vektoren a, b, c stellen in bestimmtem Sinn durchlaufene Strecken dar und haben somit den Charakter polarer Vektoren. Dagegen stellt das Vektorprodukt $[ab]$ einen axialen Vektor dar, welcher auf der im Sinn von a

nach δ hin umlaufenen Ebene einseitig senkrecht steht. Die Zone endlich verhält sich zumeist wie ein Bivektor, indem bei der Symbolisierung zwischen $[u\ v\ w]$ und $[\bar{u}\ \bar{v}\ \bar{w}]$ im allgemeinen nicht unterschieden wird.

Natürlich sind das rein formale Eigentümlichkeiten der Vektordarstellung, ohne Rücksicht auf das physikalische Verhalten der betreffenden Richtung.

Die meisten physikalischen Vorgänge, die wir an Kristallen studieren können, entstehen nun durch Kombination der Einwirkungen von physikalischen Größen, die an sich skalare, vektorielle oder tensorielle Eigenschaften besitzen. Kennen wir diesen Eigencharakter, oder wie wir auch sagen können: die Eigensymmetrie der mitspielenden physikalischen Größen, so müssen wir offenbar imstande sein vorauszusagen, wie sich das Verhalten in den einzelnen Kristallklassen unterscheidet, und ob überhaupt eine bestimmte Symmetrieelementenkombination einen bestimmten physikalischen Vorgang gestattet. Es kann dann auch sein, daß an sich strukturell ungleichwertige Richtungen als solche nicht mehr erkannt werden können, währenddem es kaum möglich ist, daß gleichwertige Richtungen jemals verschiedenes Verhalten aufweisen. Ein physikalisches Gesetz muß, darüber besteht kein Zweifel, genau gleich lauten, wenn es auf verschiedene, durch Deckoperationen ineinander überführbare Koordinatensysteme bezogen wird. An einigen Beispielen sollen diese fundamentalen Beziehungen erläutert werden.

Bereits Seite 72 ist dargetan worden, wie für an sich zentrosymmetrische Erscheinungen die 32 Kristallklassen sich in nurmehr 11 unterscheidbare Gruppen zusammenfassen lassen.

Es gibt nun eine Reihe physikalisch zentrosymmetrischer Vorgänge, die durch ein sogenanntes Tensortripel charakterisiert werden. Die Richtung des maximalen Effektes steht auf der Richtung des minimalen Effektes senkrecht. Auf beiden normal steht eine Richtung mit mittlerem Effekt. Kennt man Lage und Größenart dieser drei wechselweise aufeinander senkrecht stehenden Hauptachsen oder Haupttensoren, so läßt sich das Verhalten in irgendwelcher Zwischenrichtung bestimmen. Konstruiert man nämlich mit den drei Hauptachsen als Halbachsen ein Ellipsoid, so geben die Radien vom Mittelpunkt des Ellipsoides aus über die Effekte in der betreffenden Richtung Aufschluß.

Jeder Kristall ist bezüglich derartiger Vorgänge vollkommen charakterisiert, wenn Lage und Größenwerte der drei Hauptachsen des Ellipsoides bekannt sind. Bei konstanten äußeren Bedingungen ist ein einziges Ellipsoid dieser Art vorhanden. Die drei Ellipsoidachsen müssen also einzigartigen, ein- oder zweiseitigen Richtungen im Kristall entsprechen, denn sonst würden mehrere gleichwertige Ellipsoide verschiedener Lagen vorhanden sein.

Wir können auch sagen, die Ellipsoidsymmetrieelemente müssen, wo möglich, mit entsprechenden Kristallsymmetrieelementen zusammenfallen. Ein dreiachsiges Ellipsoid besitzt ein Symmetriezentrum; ferner sind die drei Hauptachsen für das Ellipsoid Digyren, und die Ebenen von je zwei Hauptachsen, die sogenannten Hauptschnittebenen, sind Symmetrieebenen.

Da es sich um zentrosymmetrische Vorgänge handelt, können nach Seite 72 höchstens 11 Gruppen gebildet werden. Eine einfache Überlegung zeigt aber, daß

einige dieser Gruppen unter derartigen Verhältnissen gleichfalls nicht voneinander unterscheidbar sind.

In der triklinen Gruppe ist jede Richtung (mit oder ohne Gegenrichtung) eine einzigartige Richtung. Die Lage der drei Ellipsoidachsen bleibt den kristallographischen Achsen gegenüber völlig unbestimmt und muß für jede Kristallart besonders festgelegt werden. Sie wird aber auch mit den im einzelnen variablen äußeren Faktoren (Temperatur, Sondernatur des erzeugenden Vorganges) sich verändern. Diesen letzteren Umstand wollen wir allgemein als Lagen-Dispersion der Ellipsoidachsen bezeichnen.

In der monoklinen Gruppe liegt eine einzigartige (ein- oder zweiseitige) Richtung ein für allemal in der b -Achse, andere Richtungen dieser Art sind nur noch in der senkrecht daraufstehenden Ebene (010), und dort in beliebiger Lage zu finden. Es muß somit unter allen Umständen eine Ellipsoidhauptachse der b -Achsenrichtung

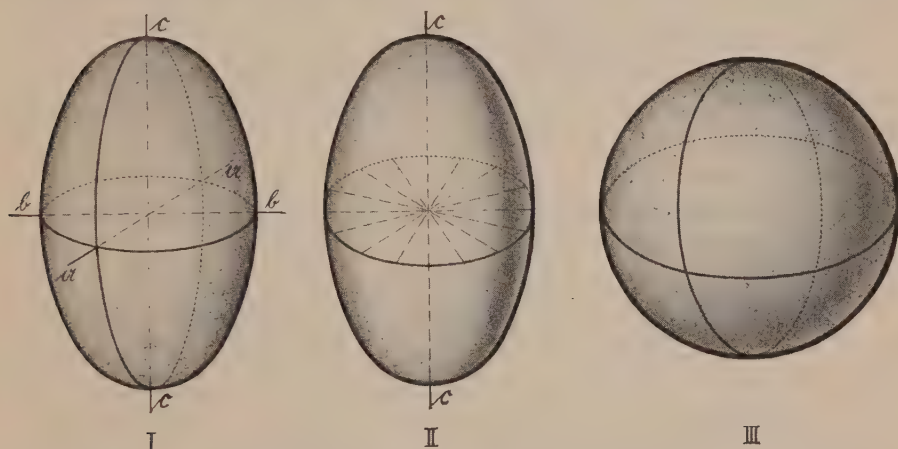


Fig. 346. I = Dreiachsiges Ellipsoid. II = Rotationsellipsoid. III = Kugel.

parallel verlaufen, die beiden anderen besitzen gegenüber der a - oder c -Achse beliebige Lage in einer (010) parallelen Ebene. Die mit der b -Achse übereinstimmende Ellipsoidachse besitzt keine Lagen-Dispersion, den beiden anderen kommt diese zu. Dadurch unterscheidet sich tatsächlich die Gruppe von der triklinen.

In der rhombischen Gruppe sind nur drei selbst aufeinander senkrecht stehende ungleichwertige Richtungen (bezw. Richtung und Gegenrichtung) einzigartig. Es sind die Richtungen der kristallographischen Achsen. Die Ellipsoidhauptachsen müssen mit ihnen unter allen Umständen zusammenfallen; eine Lagen-Dispersion dieser Hauptachsen ist unmöglich. Das ergibt den Unterschied gegenüber triklin und monoklin.

In allen diesen drei Fällen waren keine zwei der drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen gleichwertig. Die Größenwerte werden daher in den Hauptrichtungen verschieden sein, das Ellipsoid ist dreiachsig (Fig. 346 I).

Betrachten wir nun aber die Gruppen IV—IX (Seite 72), so finden wir, daß sie alle folgendes gemeinsam haben: Eine mehr als zweizählige Achse ist alleinige einzigartige (ein- oder zweiseitige) Richtung. Senkrecht zu ihr gibt es, der Zähligkeit der Achse entsprechend, mehrere, nicht 180° miteinander bildende, gleichwertige Richtungen. Einen derartigen Bau können wir wirtelig nennen.

Die vielzählige Achse — sie ist überall kristallographische c -Achse — wird zweifellos eine Hauptachse des Ellipsoides werden müssen. Senkrecht dazu muß das Ellipsoid mehrere gleichwertige (Winkel von 120° , 60° oder 90° miteinander bildende)

Richtungen besitzen; das ist nur möglich, wenn dieser Schnitt ein Kreis ist, das Ellipsoid ein sogenanntes Rotationsellipsoid wird. Senkrecht zur c-Hauptachse sind dann für den physikalischen Vorgang alle Richtungen einander gleichwertig. Die c-Achse ist, wie man sagt, eine Achse der Isotropie. Kennt man die Größenwerte in Richtung der kristallographischen c-Achse und senkrecht dazu, so ist das ganze Rotationsellipsoid bestimmt. Eine Lagen-Dispersion der Hauptachse oder der Ebene der gleichwertigen Achsen kann natürlich nicht stattfinden. (Siehe Fig. 346 II.)

In allen kubischen Kristallklassen gibt es schließlich nur drei aufeinander senkrecht stehende und jeweilen zweiseitige, allein zusammengehörige Richtungen. Sie sind die kristallographischen Achsen, die alle einander gleichwertig sind. Sie allein könnten Achsen eines Ellipsoides sein, aber nur eines Ellipsoides mit gleichlangen Hauptachsen. Ein derartiges Ellipsoid ist eine Kugel, woraus folgt, daß die Größenwerte der Effekte in allen Richtungen gleich sind. Kubische Kristalle müssen sich daher für Vorgänge dieser Art wie isotrope Medien verhalten; eine Abhängigkeit des Verhaltens von der Richtung besteht nicht mehr. (Siehe Fig. 346 III.)

Es resultieren somit in allen Fällen, wo die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Richtung durch ein Ellipsoid bestimmt ist, nur fünf voneinander unterscheidbare Gruppen, nämlich:

A. Für den betreffenden physikalischen Vorgang im ganzen anisotrop

I. Triklone Gruppe. Beliebige Lage der Ellipsoidhauptachsen.

Vollständige Ellipsoidachsendiffusion.

II. Monokline Gruppe. Eine Ellipsoidhauptachse mit der kristallographischen b-Achse übereinstimmend, also lagendispersionsfrei, die beiden anderen in (010), sonst aber von beliebiger Lage gegenüber a und c.

III. Rhombische Gruppe. Allgemeine Lage der Hauptachsen bestimmt, nämlich parallel dem kristallographischen Achsenkreuz. Keine Lagendiffusion der Ellipsoidachsen.

Ellipsoid =
dreiaxig.

IV. Wirtelgruppe.

Rhomboedrisches u. trigonales System

Hexagonales

Tetragonales

Hauptachse des Rotations-

ellipsoides = krist. c-Achse.

Keine Dispersion der Lage.

Ellipsoid =

Rotations-

ellipsoid.

B. Für den betreffenden Vorgang isotrop

V. Kubische Gruppe (System). Das Ellipsoid ist zur Kugel geworden.

In gewissen Fällen, nämlich bei der Kombination eines polaren Tensortripels mit einem axialen Vektor, kann eine die Paragruppen IV, VI, VIII auf Seite 72 f. umfassende Parawirtelgruppe von einer Holowirtelgruppe unterschieden werden, so daß sechs Gruppen resultieren.

Ist anderseits ein bestimmter physikalischer Vorgang nur möglich, wenn Richtung und Gegenrichtung sich verschieden verhalten und zu dieser Richtung gleichwertige Richtungen fehlen (beispielsweise Kombination eines polaren Vektors mit einem Skalar), so werden wir die resultierenden Phaenomene in keiner der Kristallklassen finden können, denen nicht einzigartige und gleichzeitig einseitige Richtungen zukommen.

Derartige Richtungen sind nur folgenden Klassen eigen:

1. Triklin hemiedrische Klasse (pediale Klasse), irgendeine Richtung.
2. Monoklin hemimorphe Klasse (monoklin spenoidische Klasse), b-Achse.
3. Monoklin hemiedrische Klasse (monoklin domatische Klasse), irgendeine Richtung in (010).

- | | |
|---|--|
| 4. Rhombisch hemimorphe Klasse (rhombisch pyramidale Klasse) | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} c\text{-Achsen-} \\ \text{richtung} = \\ \text{einzigartige} \\ \text{einseitige} \\ \text{Richtung.} \end{array}$ |
| 5. Rhomboedrisch (trigonal) tetartoedrische Klasse (trigonal pyramidale Klasse) | |
| 6. Rhomboedrisch (trigonal) hemimorphe Klasse (ditrigonal pyramidale Klasse) | |
| 7. Hexagonal tetartoedrische Klasse I. Art (hexagonal pyramidale Klasse) | |
| 8. Hexagonal hemimorphe Klasse (dihexagonal pyramidale Klasse) | |
| 9. Tetragonal tetartoedrische Klasse I. Art (tetragonal pyramidale Klasse) | |
| 10. Tetragonal hemimorphe Klasse (ditetragonal pyramidale Klasse) | |

Es sind das alle Klassen mit mindestens einem Pedion als Flächenform. Die betreffende einzigartige, einseitige Richtung ist die Pedionnormale.

Diese Beispiele, auf die wir immer wieder zurückgreifen werden, mögen vorläufig zur Demonstration des Satzes genügen:

Die durch einen physikalischen Vorgang hervorgerufenen Phaenomene sind außer von der kristallgeometrischen Symmetrie von der Symmetrie des physikalischen Vorganges abhängig.

In der Physik, somit auch in der Kristallphysik, spielt für die richtige Erkennung der gemessenen physikalischen Größen noch eine andere Betrachtung eine große Rolle. In den Ausdrücken für physikalische Gesetzmäßigkeiten treten neben einfachen Zahlenwerten, sogenannten Proportionalitätsfaktoren, benannte Zahlen auf, die sich auf gewisse Einheiten bestimmten Charakters beziehen. Als Grundeinheiten wählt man zweckmäßig für mechanisch darstellbare Vorgänge die Einheiten der Länge, der Masse und der Zeit, kurz bezeichnet als $[l]$, $[m]$, $[t]$. Das sind die physikalischen Grundqualitäten. Hat man nun eine andere physikalische Größe, so ist sie ihrer Qualität nach erst denkbar, wenn man weiß, in welcher Art diese Grundqualitäten an der Gewinnung des neuen Zahlenwertes beteiligt sind. Das nennt man die Dimensionsbestimmung. Wenn sich eine abgeleitete Einheit proportional der p -ten Potenz der Längeneinheit, proportional der q -ten Potenz der Masseneinheit und proportional der r -ten Potenz der Zeiteinheit ändert, ist ihre Dimension $= [l^p m^q t^r]$.

Die Grundeinheit der Fläche, die durch das Produkt zweier Längen bestimmt wird, ist beispielsweise von der Dimension $[l^2]$. Die Geschwindigkeit v hat die Dimension $[lt^{-1}]$, die Beschleunigung $[lt^{-2}]$, die Intensität einer Kraft $[mlt^{-2}]$ usw. Um die benutzten Grundeinheiten anzugeben, bedient man sich daher gewisser Symbole wie $v = x \text{ cm} \cdot \text{sek.}^{-1}$, oder bei anderen Grundmaßen $v = y \text{ m} \cdot \text{min.}^{-1}$.

Die Kristallphysik ist eines der interessantesten Kapitel der Physik. Während wir beim Studium der Gase und Flüssigkeiten nur statistische Werte ermitteln können, lassen sich an Kristallen die Wirkungen der Bausteine nach den verschiedenen Richtungen sondern. Die Untersuchungen an Kristallen sind daher für die gesamte Molekül-, Atom- und Elektronenphysik von fundamentaler Bedeutung.

Selbstverständlich wird es das Ziel der Kristallphysik sein, die Erscheinungen auf den strukturellen Bau der Kristalle zurückzuführen, die Gesetze vom Diskontinuumsstandpunkt aus zu begründen. Zurzeit ist dies erst zu einem geringen Teil möglich, wenn auch in den letzten Jahren tiefe Einblicke in die hier obwaltenden Verhältnisse gewonnen worden sind. Wir werden uns daher mehr mit der rein phänomenologischen Seite der Vorgänge zu befassen haben.

2. Spezifisches Gewicht (Dichte) und Molekularvolumen

Dem spezifischen Gewicht, einem Skalar, kommen bei Kristallen die gleichen Eigenschaften zu wie bei anderen Körpern. Wir können uns daher kurz fassen.

Das spezifische Gewicht ist das Gewicht der Volumeneinheit (1 cm^3) eines Stoffes, wobei als Gewichtseinheit das Gewicht eines cm^3 Wasser bei $+4^\circ \text{C}$, das Gramm, gilt, das zugleich die Masseneinheit darstellt. Zu jeder spezifischen Gewichtsangabe gehören eine Temperatur- und Druckangabe, auf die sie sich bezieht. Wo nichts besonderes hinzugeschrieben wird, handelt es sich um Zimmertemperatur und gewöhnlichen Atmosphärendruck.

Indessen ist zu beachten, daß für sehr genaue Bestimmungen, wie sie besonders zur Berechnung optischer Daten (Molekularrefraktion, siehe Kapitel Kristallchemie) nötig sind, eine genaue Definition der bestimmten Dichte gegeben werden muß. Bei den Wägungen in Luft spielt der, wenn auch geringe, Auftrieb eine Rolle. Hat man nicht auf Vakuum korrigiert, so ist dies anzugeben. Ferner kommt es nicht selten vor, daß die Dichte, statt auf Wasser von 4°C , auf Wasser anderer Temperatur bezogen wird. Auch das bedarf dann eines besonderen Vermerkes. Eine allgemeine Formulierung könnte etwa lauten $s_{t_1/t_2}^0/v$. t_1 würde die Temperatur des Minerals bedeuten, auf die sich die Angabe bezieht, t_2 die Temperatur des Wassers als Vergleichssubstanz. Der Index 1 bedeutet unkorrigierte Luftwägungen und müßte bei Korrektur auf Vakuum durch v ersetzt werden. Dabei ist vorausgesetzt, daß auf den Normalbarometerstand reduziert worden ist. Um über die Abweichungen verschiedener derartig definierter spezifischer Gewichte ein Bild zu erhalten, seien folgende, von *Ahlers* angegebenen Daten für SiO_2 , reinen Quarz, notiert.

s^0/v	s^0/l	s^{18}/l	$s^{18}/_{18}l$
2,6507	2,6529	2,6511	2,6547
alle Werte $\pm 0,0003$.			

Der Auftrieb, den ein Körper in einer Flüssigkeit erleidet und der beim Wägen als Gewichtsverlust gegenüber dem Gewicht in Luft in Erscheinung tritt, ist bekanntlich gleich dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit (*Archimedes*). Ist die Flüssigkeit Wasser von 4°C , so ist gemäß der Definition der Gewichtseinheit die Anzahl der Gramme des Gewichtsverlustes gleich der Anzahl der cm^3 des Körpervolumens.

Ist G das Gewicht in Luft (in Gramm), V der Gewichtsverlust des gleichen Körpers in Wasser von 4° , so ist

$$s = \text{spezifisches Gewicht} = \frac{G}{V}.$$

Es ist also das spezifische Gewicht als Massendichte von der Dimension $[ml^{-3}]$, im Centimeter-Gramm-Sekunden-System (C.-G.-S.-System) speziell von der Dimension $[gr. cm^{-3}]$, das Gewicht als solches ist eigentlich gleich Masse mal Beschleunigung der Erdschwere, also von der Dimension $[mlt^{-2}]$, so daß auf diese Gewichtseinheit bezogen für s die Dimension $[ml^{-2}t^{-2}]$ resultiert.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts von Mineralien nach dieser Methode müssen dem Mineral oder Aufhängedraht anhaftende Luftblasen sorgfältig entfernt werden. Auch muß das Mineral frei von Hohlräumen oder Beimengungen sein. Federwagen leisten neuerdings ausgezeichnete Dienste und gestatten, schon an ganz kleinen Splintern ziemlich genaue Bestimmungen vorzunehmen (*Schwarzmann*).

Das Gewicht des verdrängten Wassers, d. h. das Volumen des Minerals, läßt sich auch mit Hilfe eines Pyknometers (eines geeichten Glasgefäßes) bestimmen, das einmal für sich mit Wasser oder irgendeiner Flüssigkeit von bekanntem spezifischem Gewicht, ein zweites Mal mit gleichzeitig eingeworfenen, vorher gewogenen Mineralsplintern gefüllt und beide Male gewogen wird.

Ist G_m das Mineralgewicht, G_p das Gewicht des nur mit Wasser von 4° gefüllten Pyknometers, G_a das Gewicht des bei Anwesenheit der Mineralsplitter mit Wasser gefüllten Pyknometers, so ist $V = G_p + G_m - G_a$.

Eine sehr praktische Methode (*Retgers Suspensionsmethode*), die gleichzeitig eine Trennung der Mineralpartikelchen nach dem spezifischen Gewicht gestattet, beruht auf dem Umstand, daß ein fester Körper, der schwerer als eine Flüssigkeit ist, untersinkt, ein Körper, der leichter ist, schwimmt, während Schwebezustand sich einstellt, wenn spezifisches Gewicht von Flüssigkeit und festem Körper gleich sind. Findet man eine Flüssigkeit, in der ein Mineralpartikelchen schwebt, so gibt deren spezifisches Gewicht gleichzeitig das des Minerals an. Da die spezifischen Gewichte vieler Mineralien zwischen 2 und 4 liegen, benötigt man schwere Flüssigkeiten, die sich beliebig verdünnen lassen unter gleichzeitiger Herabminderung des spezifischen Gewichtes.

Man wird ein Mineral zunächst in eine Flüssigkeit bringen, in der es schwimmt, und verdünnt dann so lange, bis es darin zu schweben beginnt (bei weiterer Verdünnung also sinken würde). Dann stellt man das spezifische Gewicht der Flüssigkeit mit Hilfe eines Pyknometers, oder einfacher mittels einer auf dem Aerometerprinzip beruhenden *Westphalschen Wage* fest. Das heißt: man bestimmt den Gewichtsverlust, den ein in die Flüssigkeit getauchter Körper von bekanntem Volumen erleidet. Dieser Gewichtsverlust ist ja gleich dem Gewicht der durch das bekannte Volumen verdrängten Flüssigkeit¹⁾.

¹⁾ Die spezifischen Gewichte der verdünnten schweren Lösungen lassen sich auch durch Bestimmung des Brechungsindex für Licht (s. Kristalloptik) festlegen, da zu jeder Konzentration ein bestimmter Brechungsindex gehört. So gibt *H. E. Merwin* für *Rohrbachsche Lösung* bei 20° und Natriumlicht an:

Geeignete Flüssigkeiten sind:

Wässrige Kaliumquecksilberjodidlösung (*Thouletsche Lösung*), maximales spez. Gew. 3,196, mit Wasser verdünnbar.

Methylenjodid (*Braunssche Lösung*), maximales spez. Gew. 3,33, mit Benzol verdünnbar.

Tetrabromacetylen, maximales spez. Gew. 2,95, mit Toluol oder Xylol verdünnbar.

Wässrige Bariumquecksilberjodidlösung (*Rohrbachsche Lösung*), max. spez. Gew. 3,57.

Sind von einem nicht homogenen Mineralpulver einzelne Mineralien schwerer, andere leichter als eine bestimmte Flüssigkeit, so sinken die ersteren, während die zweiten schwimmen. Man kann sie so voneinander trennen, und die Trennungen können bis zur Homogenität fraktioniert weitergeführt werden.

Von besonderem Interesse sind spezifische Gewichtsbestimmungen bei extrem niedrigen und extrem hohen Temperaturen. Gerade die letzteren sind mineralogisch von Wichtigkeit, weil viele Mineralien unter relativ hohen Temperaturen gebildet wurden. Beide Bestimmungsmethoden verlangen natürlich besondere Apparaturen, die den äußeren Bedingungen angepaßt sind¹⁾.

Statt des spezifischen Gewichts oder der Dichte wird auch sehr häufig das spezifische Volumen angegeben. Es ist das Volumen der Grammeinheit des betreffenden Stoffes, also gleich $\frac{1}{s}$.

Weit geeigneter für den Vergleich verschiedener Stoffe untereinander ist das Molekularvolumen, das heißt das Volumen eines Grammoles des betreffenden Minerals. Ist M das Molekulargewicht, so ist das Molekularvolumen M-mal größer als das spezifische Volumen.

Bezeichnen wir es mit v , so ist $v = \frac{M}{s}$. Ist die Struktur des Kristalles nicht bekannt, können also die wirklichen Konstanten des Elementarparallelepipeds noch nicht angegeben werden, so gibt das Molekularvolumen wenigstens die Größe eines Parallelepipeds an mit drei im Achsenverhältnis zueinander stehenden Kanten von der Richtung der kristallographischen Achsen und einem Inhalt von $6,05 \cdot 10^{23}$ Molekülen. $6,05 \cdot 10^{23}$ ist die mehrfach bestimmte sogenannte *Avogadrosche* oder *Loschmidtsche Zahl*²⁾, die angibt, wieviele Moleküle in einem Grammol

Spezifisches Gewicht	Brechungsindex
3,449	1,7686
3,396	1,7590
3,246	1,7312
3,180	1,7195
2,067	1,5148.

¹⁾ Für hohe Temperaturen siehe z. B. A. L. Day, R. B. Sosman, J. C. Hostetter N. J. f. Mineralogie, B.-B. XL, 1916, S. 119.

²⁾ Die besten Werte, nach verschiedenen Methoden bestimmt, liegen zwischen $6,00 \cdot 10^{23}$ und $6,062 \cdot 10^{23}$.

enthalten sind. Es lassen sich dann aus dem bekannten Achsenverhältnis $a:b:c$ und den Achsenwinkeln α, β, γ die Einzeldimensionen eines derartigen Parallelepipedes berechnen.

Man nennt nach *Muthmann* und *Becke* die Kanten eines derartigen Parallelepipedes topische Achsen (χ, ψ, ω entsprechend a, b, c).

Zur Berechnung erhält man für triklone Kristalle ($b = 1$ gesetzt)¹⁾:

$$\chi = a \sqrt[3]{\frac{v}{ac \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}}};$$

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{v}{ac \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}}};$$

$$\omega = c \sqrt[3]{\frac{v}{ac \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}}}.$$

Im speziellen ergibt sich für:

monokline Kristalle $\chi = a \sqrt[3]{\frac{v}{ac \sin \beta}}; \quad \psi = \sqrt[3]{\frac{v}{ac \sin \beta}}; \quad \omega = c \sqrt[3]{\frac{v}{ac \sin \beta}};$

rhombische Kristalle $\chi = a \sqrt[3]{\frac{v}{ac}}; \quad \psi = \sqrt[3]{\frac{v}{ac}}; \quad \omega = c \sqrt[3]{\frac{v}{ac}};$

trigonale und hexagonale Kristalle (hexagonales Parallelepiped a_1, a_2 - und c -Achse)

$$\chi = \psi = \sqrt[3]{\frac{v}{c \cdot \sin 120^\circ}}; \quad \omega = c \sqrt[3]{\frac{v}{c \cdot \sin 120^\circ}};$$

tetragonale Kristalle $\chi = \psi = \sqrt[3]{\frac{v}{c}}; \quad \omega = c \sqrt[3]{\frac{v}{c}};$

kubische Kristalle $\chi = \psi = \omega = \sqrt[3]{v}.$

Hat man andererseits die auf das Diskontinuum bezogenen Identitätsabstände in Richtung der kristallographischen Achsen bestimmt, so kann man mit Hilfe des Molekularvolumens, d. h. des spezifischen Gewichtes, die Zahl der von einem Elementarparallelepiped absorbierten Moleküle berechnen. Man bestimmt zuerst aus den Identitätsabständen und ihren Winkelbeziehungen das Volumen des Elementarparallelepipedes = e_v und erhält dann nach dem Ansatz

$$e_v : v = x : 6,05 \cdot 10^{23}$$

$$x = \frac{e_v \cdot 6,05 \cdot 10^{23}}{v} = \frac{e_v \cdot 6,05 \cdot 10^{23} \cdot s}{M}.$$

Umgekehrt lassen sich bei bekannter Zahl n der Moleküle pro Elementarparallelepiped und bekanntem Verhältnis der Identitätsabstände die absoluten Größen dieser Identitätsabstände bestimmen. Ist das

¹⁾ $\sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}$ kann ersetzt werden durch $\sin \beta \sin \gamma \cdot \sin (010)/(001) = \sin \gamma \sin \alpha \cdot \sin (001)/(100) = \sin \alpha \sin \beta \cdot \sin (100)/(010)$. Der Beweis ergibt sich z. B. aus den Vektorbeziehungen $[ca][ab] \equiv b[ca] \cdot a, [ab][bc] = c[ab] \cdot b, [bc][ca] = a[bc] \cdot c$ durch Vergleichung der Absolutwerte.

Elementarparallelepiped ein Würfel, so ist beispielsweise die Kantenlänge a gegeben durch

$$a = \sqrt[3]{\frac{v \cdot n}{6,05 \cdot 10^{23}}}$$

Die Formeln sind im übrigen denen für die Bestimmung der topischen Achsen durchaus analog. An Stelle von v muß nur $\frac{v \cdot n}{6,05 \cdot 10^{23}}$ gesetzt werden.

3. Die spezifische Wärme

Eine Größe von ebenso fundamentaler Bedeutung, aber ganz anderer Dimensionierung wie die Dichte, ist die spezifische Wärme. Sie steht im Zusammenhang mit jenem Zustand kristallisierter Stoffe, den wir als seine Temperatur bezeichnen. Wollen wir die Masseneinheit eines Kristalls von der Temperatur t_1^0 auf die Temperatur t_2^0 erhitzen, so müssen wir ihm eine gewisse Wärmemenge Q zuführen. Diese Wärmemenge Q , gemessen in Kalorien¹⁾, erhöht die innere Energie, sie steigert die Molekular-, bzw. Atombewegung, verleiht dem Körper den Wärmeinhalt, den wir als neue erhöhte Temperatur feststellen. Wir bezeichnen nun als spezifische Wärme den Bruch $\frac{Q}{t_2 - t_1}$, das heißt die Wärmemenge, die notwendig ist, um die Substanz um einen Grad zu erwärmen. Bestimmen wir indessen für ein und dieselbe Substanz die spezifische Wärme für verschiedene Temperaturintervalle, so nehmen wir wahr, daß die Größe selbst von der Temperatur abhängig ist und im allgemeinen mit steigender Temperatur kleiner wird. Das nötigt uns zu einer schärferen Begriffsbestimmung. Die Größe $\frac{Q}{t_2 - t_1} = c_m$, wollen wir die mittlere spezifische Wärme zwischen t_1^0 und t_2^0 nennen. Sie entspricht dem Mittelwert einer von t_1^0 bis t_2^0 ständig wechselnden Größe. Diese selbst nennen wir für eine bestimmte Temperatur die wahre spezifische Wärme c_w . Es ist formelgemäß $c_w = \frac{dQ}{dt}$, das heißt, wir verstehen unter wahrer spezifischer Wärme das Verhältnis²⁾ der unendlich kleinen Wärmezufuhr dQ zu der dadurch bedingten Temperaturerhöhung dt .

¹⁾ Eine Grammkalorie selbst ist die Wärmemenge, die ein Gramm Wasser von 14,5° C auf 15,5° erwärmt.

²⁾ Für die Temperaturerhöhung 1° ist die spezifische Wärme gleich der zugeführten Wärmemenge, so daß man wahre spezifische Wärme auch darauf bezogen definieren kann.

Zwischen c_m und c_w muß dann die Beziehung bestehen

$$c_m = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c_w dt.$$

Über die Methodik der Bestimmung mittlerer spezifischer Wärmen mit Hilfe der Kalorimeter braucht hier nichts gesagt zu werden, da sie sich in keiner Weise von der unterscheidet, die an beliebigen festen Körpern unternommen wird. Die Dimensionierung der spezifischen Wärme ist die einer Arbeit, dividiert durch die Masse und die Temperatur. In mechanischen Einheiten ausgedrückt hat die Arbeit die Dimensionierung¹⁾ $[ml^2 t^{-2}]$, die Dimension der spezifischen Wärme kann man somit schreiben $\left[\frac{l^2 t^{-2}}{\text{grad}}\right]$, indem man die Temperatur in Form von „grad“ als vierte, dimensionslose Größe einführt.

Man bezeichnet das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht eines Elementes als die Atomwärme, das Produkt aus spezifischer Wärme und Molekulargewicht einer Verbindung als die Molekularwärme. Die Zahlen geben die Kalorien an, die zur Temperaturerhöhung um einen Grad eines Grammatomes oder Gramm-moleküles nötig sind.

An Gesetzmäßigkeiten über den Verlauf spezifischer Wärmen, Atomwärmen oder Molekularwärmen kristallisierter Substanzen seien folgende erwähnt.

Untersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen zeigen eine rasche Abnahme der spezifischen Wärmen, so daß beispielsweise für Diamant schon von -234°C an die spezifische Wärme von Null unmerklich verschieden wird. Es ist wahrscheinlich (Nernst, Einstein, Debye), daß für alle Substanzen beim absoluten Nullpunkt die spezifische Wärme den Wert Null hat. Nach einer gut bestätigten Theorie Debyes ändern sich die spezifischen Wärmen bei sehr tiefen Temperaturen nach dem Gesetz

$$c = aT^3,$$

wobei a für jede Substanz eine individuelle Konstante ist und T die absolute Temperatur bedeutet. Stellt man als Ganzes die wahre spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur dar, so resultieren Kurven, wie sie schematisch in Fig. 347 für Diamant (C), Graphit (C), Quarz (SiO_2) und Wollastonit $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]\text{Ca}_2$ (Atom-, bzw. Molekularwärme) gezeichnet sind. Auf einen relativ steilen Anstieg folgt somit ein Gebiet geringerer Temperaturabhängigkeit.

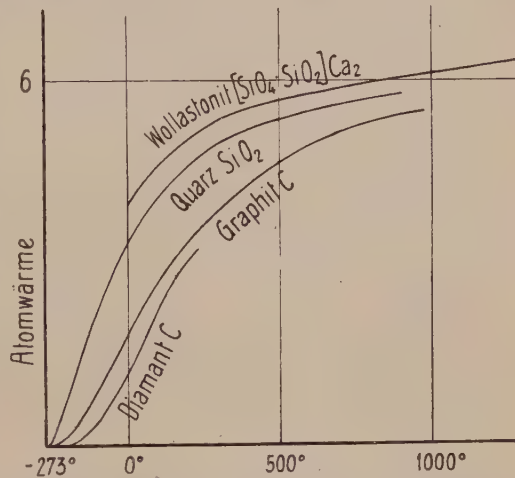


Fig. 347. Spezifische Atom-, bzw. Molekularwärmen in Abhängigkeit von der Temperatur.

1) Man beachte, daß t in den Dimensionierungsformeln Zeit bedeutet.

Da die Erfahrung zeigt, daß die spezifischen Wärmen der kristallisierten Leichtmetalle höher sind als die der Schwermetalle, mit steigender Temperatur aber rascher zunehmen, scheint die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Atomwärmen aller kristallisierten Elemente mit steigender Temperatur einem gleichen Endwert sich nähern. Eine gewisse Tendenz in diesem Sinne ist als Regel von *Dulong* und *Petit* (1819) bekannt. Diese Regel sagt aus, daß schon bei Zimmertemperatur, mit wenig Ausnahmen, die Atomwärmen kristallisierter Elemente um 6 herum liegen. Um ein Gesetz handelt es sich jedoch nicht, weder bei gewöhnlicher noch bei hoher Temperatur. Ebenfalls nur als in erster Annäherung orientierende Regel (mit sehr zahlreichen Ausnahmen erheblicher Art) darf die Aussage von *Joule* und *Kopp* angesehen werden, daß die Molekularwärmen fester Verbindungen sich additiv aus den Atomwärmen der die Verbindung zusammensetzenden Elemente ableiten lassen. Das würde, wie bei allen solchen Additionsgesetzen, aussagen, daß mit dem betreffenden Effekt zwischen heterogenen Gemengen und chemischen Verbindungen gleicher Bauschalzusammensetzung nicht zu unterscheiden ist. Nun stellt aber jede chemische Verbindung etwas Neues dar, und in den Fällen, bei denen tatsächlich die Molekularwärme wenig verschieden ist von der Summe der mit den stöchiometrischen Verbindungszahlen multiplizierten Atomwärmen, bedeutet dies lediglich, daß die die Verbindung charakterisierenden Effekte relativ klein sind gegenüber jenen, die schon den Atomen für sich zukommen.

Würde sowohl die *Dulong-Petitsche* wie die *Joule-Koppsche* Regel absolute Gültigkeit besitzen, so müßte die sogenannte Mittel-Atomwärme aller Verbindungen (mindestens bei hohen Temperaturen) einen gleichen Wert haben. Unter Mittel-Atomwärme einer Verbindung, versteht man die spezifische Wärme, multipliziert mit dem mittleren Atomgewicht der daran beteiligten Stoffe, das heißt multipliziert mit $\frac{n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots + n_z A_z}{n_1 + n_2 + \dots + n_z}$, wo $A_1, A_2 \dots A_z$ die Atomgewichte, $n_1, n_2 \dots n_z$ die stöchiometrischen Verbindungszahlen sind.

Folgende Tabelle gibt für eine Reihe von Silikaten nach *White* diese wahren Mittelatomwärmen von 0°–1000° C.

Tabelle 26. Wahre Mittelatomwärmen

	0°	100°	300°	400°	500°	600°	800°	1000° C
Quarz SiO_2	3,37	4,1	5,1	—	5,9	—	5,58	5,72
Cristobalit SiO_2	—	—	—	—	—	5,46	5,62	5,72
Albit $[\text{SiO}_4 \text{SiO}_2 \text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$	3,61	4,28	5,10	5,31	5,46	5,59	5,83	5,97
Mikroklin $[\text{SiO}_4 \text{SiO}_2 \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$. . .	3,64	4,27	5,09	5,30	5,47	5,61	5,79	5,92
Anorthit $[\text{SiO}_6 \text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}_2}$	3,74	4,39	5,22	5,43	5,58	5,69	5,95	6,04
Pseudo-Wollastonit $[\text{SiO}_4 \text{SiO}_2]_{\text{Ca}_2}$	3,98	4,58	5,32	5,50	5,65	5,77	5,95	6,10
Mg-Amphibol $[\text{SiO}_4 \text{SiO}_2]_{\text{Mg}_2}$. .	3,73	4,42	5,26	5,46	5,62	5,76	5,96	6,13
Diopsid $[\text{SiO}_4 \text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Mg}}$	3,82	4,49	5,32	5,52	5,69	5,83	6,03	6,17

Wenn auch die Zahlenwerte voneinander nicht sehr verschieden sind, treten doch Differenzen auf, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Beiläufig seien für Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 100° C für einige andere Mineralien die Mittelatomwärmen angegeben:

Bleiglanz PbS = 5,98, Steinsalz NaCl = 6,04, Sylvit KCl = 6,19,
Hämatit Fe_2O_3 = 5,01, Baryt BaSO_4 = 4,26, Calcit CaCO_3 = 4,08,
Kalisalpeter KNO_3 = 4,74.

Unverkennbar ist, daß chemisch ähnliche Verbindungen sich auch in bezug auf die Mittelatomwärmen (bezw. Molekularwärmen) enger verwandt erweisen. (Man beachte beispielsweise die Gruppe der Feldspäte: Albit, Mikroklin, Anorthit, oder die Gruppe der Silikate $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]_n\text{R}_2$ oder die Halogenide usw.)

Das Studium des Temperaturverlaufes der spezifischen Wärmen ist insbesondere vom kristallstrukturellen Standpunkte aus von Interesse. Die Wärmemenge, die zur Temperaturerhöhung verbraucht wird, liefert die Energie für die erhöhte Bewegung der Massenteilchen, denn die kinetische Theorie der Wärme sieht ja in dieser Bewegung den Wärmeinhalt der festen Körper. Unsere Gitterstrukturen sind nicht als starr vorzustellen, die Massenteilchen führen um die Gitterpunkte thermische Schwingungen aus. Hinsichtlich dieser Schwingungen hat nun in neuester Zeit eine ganz besondere Anschauung Platz gegriffen. Von den unendlich vielen Schwingungszuständen, von denen denkbar wäre, daß sie kontinuierlich ineinander übergehen, soll nur eine beschränkte Anzahl möglich sein. Die zur Erhöhung des Wärmeinhaltes eines festen Körpers abgegebene Energie wird nur in gewissen „Quanten“ abgegeben, die sofort ein Teilchen aus dem einen Schwingungszustand in einen anderen überführen, der sich durch einen endlichen Energiebetrag vom ersten unterscheidet (*Planck*). Besitzt das Teilchen als sogenannter „Oszillator“ eine bestimmte Eigenfrequenz ν , das heißt, ist die Schwingungszahl pro Sekunde $= \nu$, so vermag es seine Schwingungsenergie nur stufenweise um Beträge $h\nu$ zu ändern. h ist dabei eine universelle Konstante, das sogenannte elementare Wirkungsquantum (im C-G-S-System $= 6,54 \cdot 10^{-27}$ [Erg. sec.]). Kennt man nun die einem Kristall zukommenden Eigenfrequenzen der inneren Schwingungen, so kann man die aufnehmbaren Energiequanten $\epsilon_0 = h\nu_0$, $\epsilon_1 = h\nu_1$, $\epsilon_2 = h\nu_2$ usw. berechnen. Die schwingungsfähigen Gebilde eines Kristalles zeigen dann bei einer bestimmten Temperatur eine charakteristische, diskontinuierliche Energieverteilung. Wäre nur eine Eigenfrequenz ν_0 vorhanden, so könnten wir etwa einem Bruchteil die Energie ϵ_0 , einem anderen die Energie $2\epsilon_0$, einem dritten die Energie Null zuschreiben müssen. Bei hoher Eigenfrequenz, wie sie dem Diamanten zukommt, braucht es eine schon relativ hohe Temperatur, die die Wärme übertragenden Gases oder der Flüssigkeit, damit energiereichere Moleküle dieses Übertragungsmittels die nötigen Energiequanten abgeben können. Deshalb nimmt bei tiefen Temperaturen Diamant nur sehr wenig Energie auf, seine Atomwärme ist klein. Hoher Eigenfrequenz entspricht feste Gitterbindung, niedriger Eigenfrequenz geringe Gitterbindung.

Es ist *Einstein* gelungen, auf Grund dieser sogenannten Quantentheorie die charakteristische Abhängigkeit der Atomwärme von der Temperatur für kristallisierte Elemente (mit einem schwingungsfähigen Gebilde einer einzigen Eigenfrequenz) abzuleiten.

Allein die Kristalle stellen im allgemeinen kompliziertere Verhältnisse dar, und es ist zu überlegen, inwieweit durch die besondere Gitterstruktur die spezifischen Wärmen beeinflußt werden. Nach den obigen Hinweisen ist für die Art der Energieaufnahme bei Wärmezufuhr das System der Eigenfrequenzen maßgebend. Es läßt sich nun, wie das von theoretischen Gesichtspunkten ausgehend *Debye*, *v. Kármán* und *Born* bewiesen haben, zeigen, daß auch für die ungeordneten (thermischen) Gitterschwingungen durch die gegenseitigen Beeinflussungen der Atome an Stelle einer oder mehrerer scharfen Eigenfrequenzen eine ganze Reihe tritt, die ein nahezu kontinuierliches Spektrum von endlicher Ausdehnung bilden können. Man nennt das hier in Betracht kommende System der Schwingungszahlen das elastische Spektrum der Gitterkomplexe. Zu jeder Eigenschwingung der Teilchen gehören im allgemeinen so viele Frequenzen, als im Kristall ineinander gestellte (gleichwertige oder nicht gleichwertige) einfache Raumgitter vorhanden sind. Dabei sind zwei Bewegungsmöglichkeiten in Betracht zu ziehen. Die einzelnen Gitter können schwingen, ohne daß sich die gegenseitigen Lagen der Gitter zueinander ändern, das heißt, die Komplexe werden als Ganzes gleichmäßig deformiert, oder die einzelnen Gitter bleiben undeformiert, schwingen aber so gegeneinander, daß eine Deformation hinsichtlich der Koordinatenwerte der verschiedenen Punktlagen im Elementarparallelepiped resultiert. Wir werden bei späterer Gelegenheit auf diese zwei wichtigen Bewegungs- und Deformationsmöglichkeiten zurückkommen. Hier sei nur erwähnt, daß beide formelgemäß berechenbare Anteile an die spezifische Wärme liefern, die sich näherungsweise in Form bestimmter Funktionen (sogenannte universelle *Debyefunktion* und *Einsteinfunktion*) ausdrücken lassen.

Von besonderer Bedeutung ist folgendes: Das für den Verlauf der spezifischen Wärmen maßgebende elastische Spektrum ist auch für andere physikalische Effekte grundlegend. Dadurch werden zwischen spezifischer Wärme und diesen Effekten enge Beziehungen hergestellt, die eine Berechnung auseinander gestatten (*Madelung*). Es ist aber eines der Hauptziele der Kristallphysik, die verschiedenen Erscheinungen aufeinander rückzubeziehen, um mit möglichst wenigen Konstanten auskommen zu können. So stehen die relativ langsamen Schwingungen¹⁾ erster Art, die einen Beitrag an die spezifischen Wärmen liefern, mit den beobachtbaren Schallgeschwindigkeiten im Zusammenhang, und die zugehörigen Funktionen lassen sich daraus berechnen. Die Schwingungen zweiter Art können gewisse optische Größen, die ultrarote Dispersion der Kristalle bestimmen. (Über Dispersion usw. siehe das Kapitel über Kristalloptik.)

¹⁾ Es kommen hier nur die Schwingungen der Teilchen von der Größe von Atomen in Frage, die Elektronen geben zu Schwingungen Veranlassung, die im Ultravioletten bemerkbar werden und für die spezifische Wärme ohne erheblichen Einfluß sind.

4. Die elastischen homogenen Deformationen der Kristalle

Die Betrachtungen des spezifischen Gewichtes und der spezifischen Wärme haben uns mit dem Gedanken der Dimensionsveränderungen und gegenseitigen Deformationsmöglichkeiten der Gitter eines Kristalles vertraut gemacht. Wir haben gesehen, wie durch Wärmezufuhr die innere, durch den Schwingungszustand der Teilchen charakterisierte Energie zunimmt. Führen wir indessen diese Wärme unter konstantem Druck zu, so dehnt sich der Kristall gleichzeitig aus, ein Teil der zugeführten Energie wird bei der Ausdehnung als Arbeitsleistung gegen diesen Druck verbraucht. Nennen wir eine unter solchen Umständen bestimmte spezifische Wärme c_p (konstanter Druck p), so muß c_p offenbar größer sein als c_v , das ist die unter sonst gleichen Verhältnissen bestimmte spezifische Wärme bei konstantem Volumen, wobei durch äußeren Druck die Ausdehnung paralysiert wird. Die Art und Weise, in der sich Kristalle bei der Veränderung eines an sich skalaren Faktors, wie die Temperatur, ausdehnen oder kontrahieren, bedarf nun einer besonderen Untersuchung. Den speziellen Fall, daß die Gestaltsveränderung im homogenen thermischen Feld bei dessen Veränderung gegen einen konstant gehaltenen, allseitig gleichen Druck (hydrostatischen Druck, in der Regel von der Größe des Atmosphärendruckes) erfolgt, nennen wir die freie thermische Dilatation.

a) Die freie thermische Dilatation

Die Grundtatsache, die das Verhalten von Kristallen bei der thermischen Dilatation auszeichnet, beruht auf ihrer Anisotropie und besteht in der im allgemeinen ungleichen Dilatation nach verschiedenen Richtungen. Bereits 1823 schloß dies *Mitscherlich* aus der Änderung der Flächenwinkel mit der Temperatur. Es wird indessen nach all dem Vorausgegangenen zweckmäßig sein, zunächst die Vorstellungen an Hand struktureller Betrachtungen zu fixieren.

Wir gehen aus von einem einatomigen Kristall, dessen Massenteilchen einerlei Art ein einziges triklinen Raumgitter bilden sollen. Als die Grundeigenschaft des kristallisierten Zustandes haben wir die Homogenität und Anisotropie kennen gelernt und gesehen, daß diese durch die Raumgitterstruktur bedingt wird. Da nun bei Temperaturänderungen (bis zum Schmelzpunkt, eventuell Umwandlungspunkt) der Kristall ein Kristall gleicher Symmetrie bleibt und seine übrigen Eigenschaften kontinuierlich ändert, muß er auch die Raumgitterstruktur beibehalten, modifiziert allerdings durch die mit der Dilatation, bzw. Kontraktion verbundene Änderung der Gestalt des Elementarparallelepipedes. Da bei sukzessiver Änderung der Temperatur der eine Zustand kontinuierlich aus dem andern hervorgeht, wird unter Änderung der Identitätsabstände eine

Punktreihe als Punktreihe erhalten bleiben, mit anderen Worten, Punkte, die auf einer Geraden liegen und gleiche Abstände voneinander haben, behalten diese Eigenschaft während der Deformation bei.

Greifen wir zwei, zu den Temperaturen t_A und t_P gehörige Zustände heraus. Für jeden Zustand ist dann ein Gitter mit bestimmten a, b, c als Kanten des Elementarparallelepipedes und α, β, γ als Winkel dieser Richtungen charakteristisch, und beim Durchlaufen des Temperaturintervalles $t_A \rightarrow t_P$ geht kontinuierlich die eine Gitterstruktur aus der anderen hervor. In Fig. 348 sind 2 zu diesen Temperaturen gehörige Netzebenen gezeichnet und zum Vergleich so aufeinander gelegt, daß je ein Massenpunkt und eine Gitterlinienrichtung aufeinander fallen. Die A-Punkte entsprechen der Netzebene bei der Temperatur t_A , die P-Punkte derjenigen bei der Temperatur t_P .

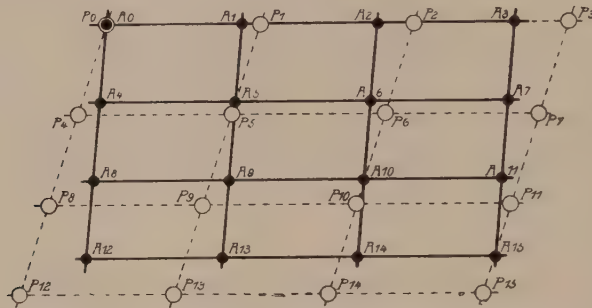


Fig. 348. Netzebene vor und nach homogener Deformation.

Hat sich der Abstand A_0A_1 der Länge nach in den Abstand P_0P_1 verwandelt, so gilt das natürlich für alle identischen Abstände. Ist gleichzeitig der Winkel $A_1A_0A_4$ zum Winkel $P_1P_0P_4$ geworden, so muß dieser Winkel wieder bei allen identischen Punkten auftreten. P_4 tritt nun an Stelle von A_4 ; in der Richtung P_0P_4 sind die Identitätsabstände wieder unter sich gleich groß.

Aus dem Elementarparallelogramminhalt $A_0A_1A_4A_5$ ist der neue Elementarparallelogramminhalt $P_0P_1P_4P_5$ geworden. Die Übertragung ins Räumliche ergibt sich von selbst.

Ist im Falle eines triklinen Gitters A_0A_1 schon bei der Ausgangstemperatur t_A irgendwie verschieden von A_0A_4 , so wird auch die Dilatation beider Strecken zu P_0P_1 und P_0P_4 eine verschiedene sein. Allgemein ergibt sich, daß die Größe der Dilatation von der Richtung abhängig ist. Sind die Massenschwerpunkte vor der Deformation auf die Identitätsabstände $A_0A_4 = a$ und $A_0A_1 = b$ bezogen worden, und bezieht man sie jetzt auf die entsprechenden Identitätsabstände $P_0P_4 = a_1$ und $P_0P_1 = b_1$, so behalten sie alle ihre Koordinaten bei.

Daraus folgt, daß die durch entsprechende Massenteilchen gehenden Ebenen im neuen Bezugssystem die gleichen Indizes haben wie im alten Bezugssystem, ebenso die Punktreihen. Der Parallelismus der Massenebenen mit den Kristallflächen ergibt den Satz:

Bei der freien Dilatation werden die Indizes der Kristallflächen und die Zonenverbände nicht geändert, wohl aber im allgemeinen die Achsenverhältnisse und die Achsenwinkel.

Zwei ebene Kristallflächen, die bei der Temperatur t_A den Winkel δ miteinander bilden, werden also bei der Temperaturänderung stets ebene Flächen bleiben. Jedoch wird sich der Winkel δ im allgemeinen ständig ändern, da nur auf sukzessive andere Achsenverhältnisse und Achsenwinkel bezogen, die Flächen ihre relative Lage beibehalten.

Nachdem an der durch keine Symmetriebedingung eingeschränkten Deformationsmöglichkeit des triklinen Raumgitters die grundlegende Einsicht in das thermische Verhalten der Kristalle gewonnen ist, muß die Frage geprüft werden, in welcher Weise sich bei Raumgittern mit besonderer Symmetrie Spezialisierungen einstellen. Das ist zugleich der allgemeine Weg, den die Kristallphysik einzuschlagen hat. Die verschiedenen Symmetrien der Raumgitter entsprechen denjenigen der Holoedrie der Kristallsysteme. Die Gitter sind durch zusätzliche Bedingungen über die Winkelgrößen und die Translationsgrößen (und eventuelle Zentrierungen) der Elementarparallelepiped vom allgemeinsten Fall des triklinen Gitters verschieden (siehe Seite 74); die Spezialisierungen sind die gleichen wie bei den kristallographischen Achsenkreuzen. Behält ein Kristall beim Erhitzen oder Abkühlen seine Symmetrie bei, so muß auch bei der Deformation die Struktur die Zusatzbedingungen der Symmetrie beibehalten. Das ergibt eine Einschränkung der Deformationsmöglichkeit, die ihrerseits die Unveränderlichkeit gewisser phaenomenologisch-morphologisch bestimmbarer Größen zur Folge hat.

Der bei Temperaturänderungen monoklin bleibende Kristall muß stets aus monoklinen Gittern aufgebaut sein, das heißt, eine Schar von Gittergeraden (parallel der kristallographischen b -Achse) bleibt stets senkrecht auf einer Schar von Massenebenen (parallel $\langle 010 \rangle$), zwei der drei Winkel des Elementarparallelepipeds bleiben während der Dilatation rechte. Auf die äußere Morphologie und das Scheinkontinuum bezogen ergibt sich, daß bei allen Temperaturen die Flächen der Zone $[010]$ mit $\langle 010 \rangle$ einen Winkel von 90° bilden.

Bei rhombischen Kristallen bleiben alle drei Kanten des Parallelepipeds senkrecht aufeinander, weder α noch β noch γ ändern sich. Diese Zonen stehen immer wechselseitig aufeinander senkrecht.

Das tetragonale Elementarparallelepiped behält die tetragonale Symmetrie bei, das heißt, die Dilatation in Richtung der a - und b -Achse ist absolut die gleiche, so daß $a:b$ immer im Verhältnis 1:1 bleibt und die tetragonalen Prismen ihre Winkel beibehalten. Wenn sich aber in einer Netzebene zwei nicht parallele Identitätsabstände ohne Richtungsänderung um den gleichen Betrag vergrößern oder verkleinern, ist, wie

Deformationsmöglichkeit etwas näher betrachten, denn sie ist nur unter bestimmten Umständen möglich und erhält durch Symmetriebedingungen gleichfalls Einschränkungen.

Bleibt der Teilchenhaufen während der Deformation artkonstant, das heißt, bleibt das Raumsystem, dem er zugeordnet ist, erhalten, so können Punkte ohne Freiheitsgrade (siehe Seite 172) ihre relative Lage zueinander nicht verändern und durch Symmetriebedingungen in ihrer Lage bestimmte Teilchen besonderer Eigensymmetrie sich nicht drehen.

Ein Beispiel möge zur Erläuterung genügen. Es handle sich um einen triklin holoeidrischen Kristall. Die zweierlei Massenteilchen mögen in Symmetriezentren liegen, die um $\frac{a}{2}$ verschoben sind. Dann muß auch nach der Deformation die Lage der zwei Teilchen eine derartige sein, daß das eine Teilchen die Strecke a_1 halbiert. Denn die Symmetriezentren besitzen im triklin holoeidrischen System immer diese Lage zuein-

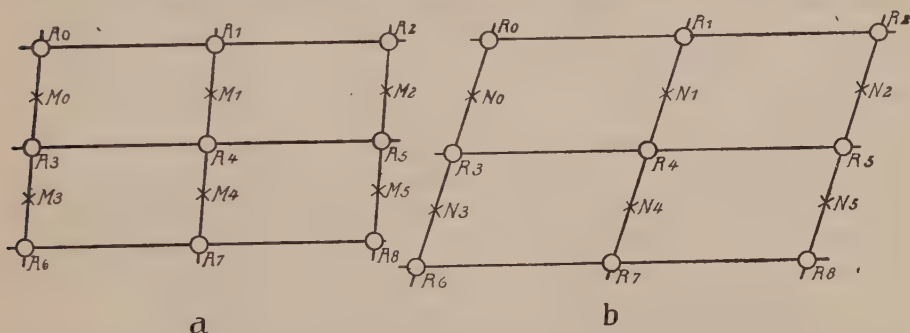


Fig. 350. Netzebene: a vor der Deformation, b nach der Deformation, M = Punkt ohne Freiheitsgrad $[\frac{1}{2}00]$, z. B. Symmetriezentrum; er ist dann als N auf das neue Achsensystem bezogen ebenfalls $[\frac{1}{2}00]$.

ander. Würde das zweite Massenteilchen nur ein wenig gegenüber der Kantenmitte verschoben sein, so müßte es, soll die Struktur triklin holoeidrisch bleiben, auch in Inversionsstellung zur Kantenmitte auftreten, es müßte sich in zwei Teilchen zerspalten (Fig. 350).

Punkte mit einem Freiheitsgrad müssen aus ähnlichem Grunde auch nach der Deformation auf den in ihrer Lage zum Elementarparallelepiped fixierten Achsen liegen und können sich nur auf ihnen relativ verschoben haben. Punkte mit zwei Freiheitsgraden gehören nach wie vor den Spiegelebenen an. Keine Bedingung hinsichtlich der Verschiebung gilt für Punkte mit drei Freiheitsgraden.

Wir sehen daraus, daß den Massenteilchen bei der Dilatation eine gewisse gegenseitige Beweglichkeit zukommt, die lediglich durch Symmetriebedingungen eingeschränkt wird. Von großer Bedeutung ist dies für die Beurteilung derjenigen Vorgänge, die zu Modifikationsänderungen führen (siehe Kapitel über Polymorphismus).

Solche gegenseitigen Lageverschiebungen der Gitter zueinander werden wir, solange dadurch die Symmetrie des gesamten Punktsystemes nicht geändert wird, natürlich ebensowenig direkt beobachten können wie die Veränderung der Identitätsabstände.

Die meßbaren Erscheinungen sind solche, die das scheinbare Kontinuum darbietet. Die phaenomenologische Kristallphysik hat es mit den aufs Scheinkontinuum übertragenen Gesetzen zu tun. Wie man nun bei Kenntnis des strukturellen Vorganges den Übergang zur Kontinuums-theorie ausführen kann und auf das phaenomenologisch gültige Gesetz kommt, sei am Beispiel der freien thermischen Dilatation ausführlich dargetan.

Wie haben gesehen, daß die Temperaturänderung eine Deformation zur Folge hat, die das Raumgitter wieder in ein Raumgitter gleicher Symmetrie überführt, das heißt parallele Geraden werden wieder zu unter sich parallelen Geraden, wobei Punktabstände gleichmäßig deformiert werden, Punktreihen also Punktreihen bleiben. Eine solche Deformation nennt man eine homogene Deformation. Gehen wir jetzt zu dem über, was phaenomenologisch wahrnehmbar ist. Da scheint uns der Kristall den Raum kontinuierlich und homogen zu erfüllen. Wenn wir daher für alle von irgendeinem Punkte ausgehenden Richtungen die einer bestimmten Temperaturänderung entsprechende Dilatation oder Kontraktion kennen, ist das Gesetz bekannt. Wir denken uns aus dem Kristall eine Kugel vom Radius 1 geschnitten. Sofern wir wissen, wie sich bei der Temperaturänderung alle vom Mittelpunkt der Kugel ausgehenden Radien der Richtung und Länge nach verändern, ist die Aufgabe gelöst. Dabei wird unsere Kugel in einen anderen Körper deformiert. Diesen Körper gilt es zu bestimmen. Die strukturelle Untersuchung hat uns gezeigt, daß die Deformation eine homogene sein muß. Analytisch läßt sich eine solche Deformation durch die Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I. } x' = a_1 x + b_1 y + c_1 z$$

$$\text{II. } y' = a_2 x + b_2 y + c_2 z$$

$$\text{III. } z' = a_3 x + b_3 y + c_3 z$$

$$\text{IV. } x = A_1 x' + B_1 y' + C_1 z'$$

$$\text{V. } y = A_2 x' + B_2 y' + C_2 z'$$

$$\text{VI. } z = A_3 x' + B_3 y' + C_3 z'.$$

Darin bedeuten $x'y'z'$ die neuen, mit einheitlichem Maßstab gemessenen Koordinaten eines Punktes, die vor der Deformation auf das gleiche Achsenkreuz mit dem gleichen Nullpunkt bezogen xyz hießen. $a_1 b_1 c_1 \dots$ und $A_1 B_1 C_1$ sind Konstanten. Man kann das auch so ausdrücken: die Koordinaten der Punkte vor und nach der Deformation sind lineare homogene Funktionen voneinander.

Daß unsere Gleichungen den Seite 258 angegebenen Bedingungen genügen, läßt sich folgendermaßen leicht einsehen. Es müssen drei auf einer Geraden gelegene Punkte wieder auf einer Geraden liegen und diese Gerade in gleicher Weise teilen. Nun liegen vor der Deformation beispielsweise der Nullpunkt, der Punkt $x_1 y_1 z_1$ und der Punkt $n x_1 n y_1 n z_1$ auf einer Geraden. Der Nullpunkt bleibt der gleiche. Durch Einsetzen in Gleichungen I—III erhält man an Stelle von $x_1 y_1 z_1$ das Tripel $x'_1 y'_1 z'_1$ und sieht sofort, daß die neuen Koordinaten des alten Punktes $n x_1 n y_1 n z_1$ zu $n x'_1 n y'_1 n z'_1$ werden. Das bedeutet, daß auch die neuen Punkte auf einer Geraden liegen und diese, da n dem ursprünglichen n gleich ist, in proportionaler Weise teilen.

Nun lautet die Gleichung der Kugel mit dem Radius 1, von der wir ausgegangen sind, in rechtwinkligen Koordinaten und mit dem Zentrum als Nullpunkt

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1.$$

Durch die homogene Deformation wird die Kugelfläche in eine Fläche umgewandelt, die wir sofort durch Einsetzen der Gleichungen IV—VI erhalten:

$$(A_1 x' + B_1 y' + C_1 z')^2 + (A_2 x' + B_2 y' + C_2 z')^2 + (A_3 x' + B_3 y' + C_3 z')^2 = 1.$$

Ausrechnen und Umordnen ergibt eine Gleichung von der Form: $K_{AA}(x')^2 + K_{BB}(y')^2 + K_{CC}(z')^2 + 2K_{AB}x'y' + 2K_{AC}x'z' + 2K_{BC}y'z' = 1$, wobei die Konstanten $K_{AA} \dots$ durch die Konstanten A_1, B_1, C_1 usw. bestimmt sind (beispielsweise $K_{AA} = A_1^2 + A_2^2 + A_3^2$).

Das ist, wie übrigens ohne weiteres aus der Substitution linearer homogener Gleichungen gefolgert werden konnte, wieder die Gleichung einer Fläche zweiten Grades. Da der Übergang von der Kugel in diese neue Fläche zweiten Grades stetig erfolgt, muß die neue Fläche wieder eine geschlossene sein. Sie muß außerdem, wie das System der Identitätsabstände, zentrosymmetrischen Charakter aufweisen. Daraus folgt, daß es sich im allgemeinsten Fall nur um ein Ellipsoid handeln kann.

Es läßt sich dies auch direkt durch die Diskussion der Nullstellen einer Funktion der Konstanten K verständlich machen, worüber jedes Lehrbuch der analytischen Geometrie des Raumes Auskunft gibt. Dabei ist zu bedenken, daß wir über die Größenordnung der Konstanten K bei sehr kleiner Deformation, wegen der Stetigkeit des Vorganges, gewisse Aussagen machen können. Denn diese Konstanten setzen sich in einfacher Weise aus den Konstanten $A, B, C \dots$ zusammen. Da bei einer kleinen Temperaturänderung die Achsenlage und die Punktlage nur wenig geändert werden, müssen in den Gleichungen IV—VI für diesen Fall A_1, B_1 und C_1 wenig von 1 und die übrigen Koeffizienten wenig von 0 verschieden sein. Daraus folgt: K_{AA}, K_{BB}, K_{CC} ähnlich 1, K_{AB}, K_{BC}, K_{AC} von Null wenig verschieden.

Nun ergibt die analytische Geometrie, daß eine Gleichung zweiten Grades, wie die oben abgeleitete, dann als reelle Fläche ein Ellipsoid ist, wenn die Wurzeln der Funktion

$$\begin{aligned} & \xi^3 - (K_{AA} + K_{BB} + K_{CC})\xi^2 \\ & + (K_{AA}K_{BB} + K_{BB}K_{CC} + K_{CC}K_{AA} - K_{AB}^2 - K_{BC}^2 - K_{AC}^2)\xi \\ & - (K_{AA}K_{BB}K_{CC} - K_{AB}^2K_{CC} - K_{BC}^2K_{AA} - K_{AC}^2K_{BB} + 2K_{AB}K_{BC}K_{AC}) = 0 \end{aligned}$$

positiv sind. Wegen der vorhin genannten Beziehungen ergibt sich, daß wir für sehr kleine Deformationen schreiben können:

$$\xi^3 - (\text{um } 3)\xi^2 + (\text{um } 3)\xi - (\text{um } 1) = 0.$$

Für negative Werte von ξ wird zweifellos die linke Seite negativ, so daß die Gleichung, die wegen der positiven Diskriminante reelle, endliche Wurzeln haben muß, nur positive Wurzeln besitzen kann.

Damit ist die allgemeine, aufs Kontinuum bezogene Gesetzesform für die thermische Dilatation der Kristalle gefunden. Die Temperaturänderung deformiert eine Kugel zum Ellipsoid. Denken wir uns den

Kristall von der Temperatur t^0 auf $t^0 + 1^0$ erhitzt; aus einer bei t^0 geschnittenen Kugel vom Radius 1 ist nun ein Ellipsoid geworden, und wenn wir der Lage und Größe nach dieses Ellipsoid kennen, sind wir über das Verhalten bei t^0 orientiert. Allerdings müßten wir noch wissen, zu welchem ursprünglichen Radius ein Radius des Ellipsoides gehört, das heißt, welches die Verdrehung der Richtungen ist. Wir werden auf einen Ansatz, der diese Bestimmungen gestattet, bei Besprechung der mechanischen ungleichförmigen Beanspruchungen zurückkommen. Eines geht aus der Lehre von den homogenen Deformationen ohne weiteres hervor. Aus drei konjugierten Durchmessern der Kugel entstehen wieder drei konjugierte Durchmesser des Ellipsoides. Die konjugierten Durchmesser der Kugel stehen aufeinander senkrecht, das Ellipsoid besitzt indessen nur ein Tripel konjugierter Durchmesser, dem diese Eigenschaft zukommt. Sie sind die sogenannten Hauptachsen des Ellipsoides, von denen die eine $2a$ dem größten, eine zweite $2c$ dem kleinsten und eine dritte $2b$ einem mittleren Durchmesser entsprechen. Die Hauptachsen des Deformationsellipsoides sind also dadurch ausgezeichnet, daß sie drei Richtungen darstellen, die vor und nach der Deformation aufeinander senkrecht stehen. Sind sie bekannt, so ist zugleich das ganze Ellipsoid konstruierbar.

Die unbekannten Größen, deren Bestimmung uns über die Dilatationen von t^0 auf $t^0 + 1^0$ Auskunft geben, sind somit:

1. zur Lagebestimmung: Die Winkel der a -, b -, c -Achsen des Ellipsoides zu den kristallographischen Achsen a , b , c ;

2. zur Größenbestimmung: Die Größen α , β , γ , die man am besten, da sie bei der Temperatursteigerung um 1^0 aus Kugelradien von der Länge 1 hervorgegangen sind, in der Form

$$\alpha = 1 + \lambda_1 \quad \beta = 1 + \lambda_2 \quad \gamma = 1 + \lambda_3$$

schreibt. Man bezeichnet α , β , γ als die Hauptachsen der thermischen Dilatation, λ_1 , λ_2 , λ_3 (pro 1^0) als die linearen Hauptdilatationen oder die linearen Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der Hauptachsen für die Temperatur t^0 .

Damit ist der Vorgang durch ein Tensortripel (siehe Seite 244) charakterisiert und als Ellipsoideigenschaft gekennzeichnet. Nach den Seite 245 gegebenen Erläuterungen läßt sich jetzt sofort die Spezialisierung auf die einzelnen Kristallklassen, bzw. Kristallsystemen vornehmen. Da es sich um die erstmalige Anwendung handelt, wollen wir die Spezialisierung etwas ausführlicher betrachten.

Im triklinen Kristallsystem läßt sich für die Ellipsoidlage keinerlei Bedingung angeben. Die Hauptachsen bilden irgendwelche Winkel mit den kristallographischen Achsen, sie ändern ihre Lage auch mit der Temperatur (Legendispersion). Da gleichzeitig die kristallographischen

Achsen ihre Winkel ändern, ist überhaupt kein festes Bezugssystem vorhanden, und die Bestimmung nur relativ für kleine Temperaturintervalle möglich (*Beckenkamp* beim Anorthit).

Im monoklinen System müssen, wegen der Spiegelsymmetrie nach (010) der zentrosymmetrischen Klasse, alle Dilatationen $[uvw]$ denen der Richtungen $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ gleich sein. Das ist nur der Fall, wenn eine Hauptebene des Ellipsoides für alle Temperaturen mit (010) zusammenfällt. (Nur nach den Hauptebenen, die zwei Hauptachsen enthalten, ist das Ellipsoid spiegelbildlich gebaut.) Dann geht die dritte Hauptachse der kristallographischen b -Achse parallel, die ja auf (010) senkrecht steht. Innerhalb der Ebene (010) ist die Lage der übrigen zwei Hauptachsen zu den kristallographischen Achsen eine unbestimmte und mit der Temperatur variable.

Im rhombischen System müssen wegen der Symmetrieeigenschaften (damit gleichwertige Richtungen gleiche Dilatationen erfahren) die Hauptachsen des Ellipsoides mit den kristallographischen Achsen für alle Temperaturen zusammenfallen. Die kristallographischen Achsen erfahren daher ohne Richtungsänderung nur eine Verlängerung, beziehungsweise Verkürzung, ein rechtwinkliges Parallelepiped, dessen Flächen auf ihnen, also auch auf den Hauptachsen der Dilatation senkrecht stehen, ist auch nachher rechtwinklig. Es besteht aus den Pinakoiden $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle$. (Siehe Fig. 351). Drei aufeinander senkrechtstehende Radien der Kugel sind zu den drei aufeinander senkrecht stehenden Hauptachsen des Ellipsoides geworden, so daß wir für jede Zwischenrichtung nicht nur die Dilatation, sondern auch ihre Lagenänderung angeben können. Bereits Seite 260 ist gezeigt worden, daß in den Netzebenen senkrecht zu wirteligen Achsen (d. h. 3-, 4-, 6-zähligen Achsen) die auf die Einheit bezogene Dilatation nach allen Richtungen ohne Richtungsänderung die gleiche ist. Im Einklang damit folgt nach Seite 245 aus Symmetriegründen, daß die Hauptschnittebene des Ellipsoides senkrecht zu solchen Achsen ein Kreis ist. Das Deformationsellipsoid wird somit für alle wirteligen Kristallsysteme (mit einer Wirtelachse) ein Rotationsellipsoid. Die Winkel der Flächen der Zone $[001]$ ändern sich nicht, wir sagen, diese Zone sei für die thermische Dilatation isotrop.

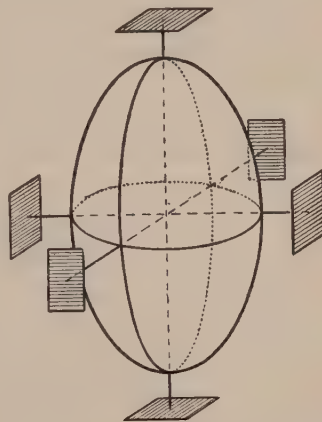


Fig. 351. Deformationsellipsoid im rhombischen System mit den drei Hauptachsen.

Die Flächen senkrecht zu den Hauptachsen stehen auch nach der Deformation senkrecht aufeinander.

Nach Seite 246 muß ferner aus Symmetriegründen im kubischen System das Ellipsoid zur Kugel werden, das heißt, die Dilatationen sind nach allen Richtungen gleich. Das steht, wie sofort ersichtlich, in Übereinstimmung mit der Ableitung von Seite 260.

Für die experimentelle Untersuchung der Dilatationsverhältnisse der Kristalle beim Erhitzen (bezw. beim Abkühlen) ergeben sich nach dieser theoretischen Betrachtung zwei Methoden.

1. Man bestimmt direkt die linearen Hauptdilatationen $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ (beziehungsweise in wirteligen Kristallen, wo zwei sich gleich werden, die Dilatationen in Richtung der c-Achse und senkrecht dazu, in kubischen Kristallen λ in irgendeiner Richtung). Das ist leicht möglich in allen Systemen, bei denen wir von vornherein über die unveränderliche Lage der Hauptachsen der Dilatation orientiert sind. Wir brauchen dazu nur ein empfindliches Instrument, das uns gestattet, sehr kleine Ausdehnungen oder Kontraktionen quantitativ zu bestimmen. Solche Instrumente nennt man Dilatometer. *Fizeau* hat 1864 zum ersten Male einen solchen feinen Apparat zur Messung der linearen Expansion der Kristalle benutzt, *Benoit* und besonders *Tutton* haben seitdem zu der Verbesserung wesentlich beigetragen. (Weitere Messungen: *Pfaff*, *Abbe*, *Schrauf*, *Pulfrich*.) Das wesentliche Prinzip ist folgendes. Die Ausdehnung eines Kristalles in einer bestimmten Richtung wird verglichen mit derjenigen eines Normalkörpers (z. B. Platin-Iridiumlegierung). Die kleine Differenz kann dabei nur optisch nachgewiesen werden, durch Änderung der Interferenzerscheinungen an einer dünnen Luftschicht zwischen einer Linse und der durch Ausdehnung wandernden Kristallfläche senkrecht zur Dilatationsrichtung. Wegen der Benutzung der Interferenzerscheinungen zur Bestimmung nennt man die Apparate auch Interferometer.

Bestimmt man die Hauptdilatationen für verschiedene Temperaturen, so nimmt man wahr, daß ihre Größe wesentlich von der Temperatur abhängig ist. Meist wird diese Abhängigkeit durch eine lineare Funktion dargestellt. Ist λ^0_1 der Ausdehnungskoeffizient bei 0° , so ist der Ausdehnungskoeffizient bei t° : $\lambda^{(t)}_1 = \lambda^0_1 + \alpha_1 t$, wobei α eine als Zuwachskoeffizient bezeichnete individuelle Konstante darstellt.

Im folgenden sind nach den Messungen von *Fizeau* und *Benoit* einige Werte von Ausdehnungskoeffizienten zusammengestellt. Dabei sind im rhombischen System mit $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ die Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der kristallographischen a-, b-, c-Achsen verstanden, damit zugleich die Orientierung erkenntlich ist. Welche dieser Hauptdilatationen sich auf die a-, b-, c-Achse des Ellipsoides bezieht, geht ja aus den Zahlenwerten hervor. In den Wirtelgruppen ist λ_1 parallel der Hauptachse, λ_2 senkrecht dazu.

Tabelle 27. Thermische Dilatationen

Rhombisches System

	λ_1	λ_2	λ_3	α_1	α_2	α_3
Aragonit. .	$9,90 \cdot 10^{-6}$	$15,72 \cdot 10^{-6}$	$33,25 \cdot 10^{-6}$	$0,64 \cdot 10^{-8}$	$3,68 \cdot 10^{-8}$	$3,36 \cdot 10^{-8}$
Topas . .	$4,23 \cdot 10^{-6}$	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$5,19 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$1,68 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$

Hexagonales System

	λ_1	λ_2	α_1	α_2
Beryll	$-1,52 \cdot 10^{-6}$	$0,84 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$
Jodsilber	$-2,26 \cdot 10^{-6}$	$0,10 \cdot 10^{-6}$	$-4,26 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-8}$

Tetragonales System

	λ_1	λ_2	α_1	α_2
Rutil	$8,29 \cdot 10^{-6}$	$6,70 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$
Vesuvian	$6,70 \cdot 10^{-6}$	$7,72 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-8}$

Trigonales System

	λ_1	λ_2	α_1	α_2
Quarz	$6,99 \cdot 10^{-6}$	$13,24 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	$2,38 \cdot 10^{-8}$
Calcit	$25,57 \cdot 10^{-6}$	$-5,75 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-8}$	$0,83 \cdot 10^{-8}$
Turmalin	$7,77 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$3,20 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$

Kubisches System

	λ	α
Diamant	$0,60 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-8}$
Steinsalz	$38,59 \cdot 10^{-6}$	$4,48 \cdot 10^{-8}$
Sylvin	$35,97 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-8}$
Fluorit	$17,96 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-8}$

Wo kein Vorzeichen steht, handelt es sich um Ausdehnung. Man sieht aus der Zusammenstellung, daß es Mineralien gibt, die in einer Hauptrichtung beim Erhitzen sich kontrahieren. In den meisten Fällen wird in den anderen Richtungen die Ausdehnung so groß sein, daß im ganzen dennoch eine Volumvergrößerung erfolgt. Eine Ausnahme in letzterer Hinsicht stellt Jodsilber dar. Dieses kontrahiert sich beim Erhitzen auch volumetrisch in der Nähe von Null Grad. Derartige Erscheinungen müssen mit innerkonstitutionellen Veränderungen in Zusammenhang gebracht werden und sind von großer Wichtigkeit für die Beurteilung mancher Modifikationsänderungen.

Sobald die Struktur bekannt ist, müssen Ausdehnungen und Kontraktionen natürlich auf das Elementarparallelepiped und die Einzelmassenteilchenabstände bezogen werden. Um über die Größenordnung der Veränderungen Aufschluß zu erhalten, seien Beispiele erwähnt.

Die Kantenlänge des in Figur 189, Seite 181 gezeichneten Elementarwürfels von Pyrit ist bei $18,5^\circ$ Celsius $5,404 \cdot 10^{-8}$ cm. Der Würfel bleibt beim Erhitzen oder Abkühlen Würfel, die Dimensionen sind bei $-46,2^\circ$ $5,401 \cdot 10^{-8}$ cm, bei $+61,5^\circ$ $5,406 \cdot 10^{-8}$ cm. Es handelt sich also auch gittertheoretisch um sehr kleine Beträge.

Kennt man die Struktur noch nicht, so kann man wenigstens die Dilatationen der topischen Achsen der Grammolelementarparallelepipede (siehe Seite 251) angeben.

Für Fe_2O_3 , den rhomboedrisch holoedrisch kristallisierenden Eisenglanz (Hämatit), berechnet sich $\chi_{25}^\circ = 3,280$
 $\omega_{25}^\circ = 4,479$.

Die Änderungen der topischen Achsen sind bei der Erhitzung von 25° auf 26° :

$$\frac{\Delta \chi_{25}^\circ}{\Delta T} \text{ pro } 1^\circ = +2,7 \cdot 10^{-5} = +0,000027$$

$$\frac{\Delta \omega_{25}^\circ}{\Delta T} \text{ pro } 1^\circ = +3,6 \cdot 10^{-5} = +0,000036.$$

In denjenigen Fällen, wo die Hauptachsen der Dilatation mit den kristallographischen Achsen zusammenfallen, kann man das System der Hauptdilatationen besonders leicht folgendermaßen finden. Man bestimmt mit einem Goniometer, dem ein Erhitzungssofen beigegeben ist, die Winkeländerungen als Funktion der Temperatur (*Mitscherlich, Neumann, Fletscher, Hecht, Beckenkamp, Rinne*) und berechnet daraus die zu jeder Temperatur gehörigen Achsenverhältnisse. Um die Absolutwerte der Hauptdilatationen zu bekommen, muß man dann noch den sogenannten kubischen Ausdehnungskoeffizienten kennen. Dieser ist folgendermaßen definiert. Es werde aus dem Volumen V_0 bei 0° durch Temperaturerhöhung um 1° das Volumen $V_1 = V_0 (1 + a)$, dann nennen wir a den (wahren) kubischen Ausdehnungskoeffizienten für 0° . (Hätten wir die Volumenänderung über ein größeres Temperaturintervall bestimmt und V_t durch $V_0 (1 + a_1 t)$ ausgedrückt, so hätten wir in a_1 einen mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten für das Temperaturintervall von 0° bis t° erhalten. Ähnliche Unterscheidungen gelten übrigens auch für die linearen Ausdehnungskoeffizienten. Bei der Diskussion der spezifischen Wärme haben wir die Unterscheidung bereits kennen gelernt, sie ist immer dann nötig, wenn die „Konstante“ von der Temperatur abhängig ist.) Den kubischen Ausdehnungskoeffizienten eines Kristalles bestimmt man durch Feststellung der Ausdehnung einer Flüssigkeit vor und nach Eintauchen des Untersuchungskörpers von bestimmtem Volumen. Er steht mit der Änderung des spezifischen Gewichtes mit der Temperatur in der einfachen Beziehung $\frac{V_0}{V_0(1+a)} = \frac{s_1}{s_0}$, wobei s_1 das spezifische Gewicht bei 1° , s_0 bei 0° ist. Kennt man die Achsenverhältnisse und die spezifischen Volumen für verschiedene Temperaturen, so lassen sich leicht die absoluten Dilatationswerte bestimmen. Man bestimmt z. B. im rhombischen System lediglich die topischen Achsen (siehe S. 251) für die verschiedenen Temperaturen und erhält aus dem Unterschied ihrer Länge bei der Temperatursteigerung von t° auf $t^\circ + 1^\circ$ die Hauptdilatation bei t° .

Andererseits lassen sich natürlich aus den Hauptdilatationen unmittelbar die Winkeländerungen berechnen, wenn man von einem bekannten Achsenverhältnis ausgeht. Auch ist es möglich, aus den Hauptdilatationen den kubischen Ausdehnungskoeffizienten zu finden. Wir haben beispielsweise im rhombischen System

$$\begin{aligned} \frac{V_0}{V_0(1+a)} &= \frac{1}{1+a} = \frac{1}{(1+\lambda_1)(1+\lambda_2)(1+\lambda_3)} \\ &= \frac{1}{1 + \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_2 \lambda_1 + \lambda_3 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \end{aligned}$$

Da λ , wie die Zusammenstellungen auf Seite 266 zeigen, meist von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} ist, werden die doppelten Produkte

von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-12} und das dreifache Produkt noch viel kleiner. Man hat daher mit hinreichender Annäherung $\frac{1}{1+a} = \frac{1}{1+\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3}$, oder $a = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. (In wirteligen Kristallen ergibt sich $a = \lambda_1 + 2\lambda_2$, in kubischen Kristallen $a = 3\lambda$.)

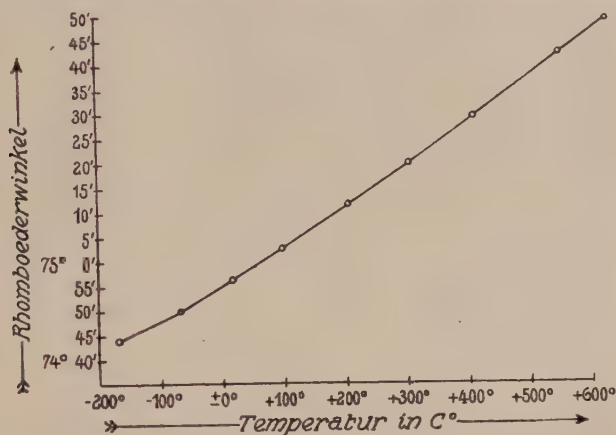


Fig. 352. Winkeländerung des Calcit rhomboheders $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ (Normalenwinkel) im Temperaturintervall von -165°C bis $+596^\circ \text{C}$ (nach *Rinne*).

Totale Änderung von -165° bis $+596^\circ = 1^\circ 9' 20''$

Achsenverhältnis bei $-165^\circ a:c = 1:0,8508$

$+20^\circ a:c = 1:0,8549$

$+596^\circ a:c = 1:0,8733$.

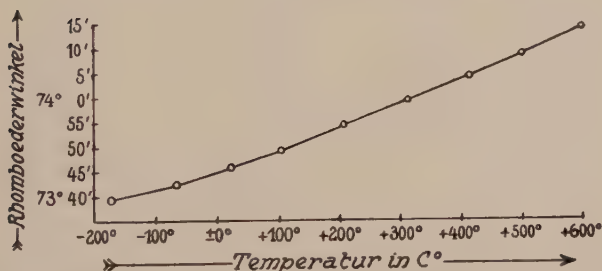


Fig. 353. Winkeländerung des Dolomit rhomboheders $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ im Temperaturintervall von -170°C bis $+590^\circ = 0^\circ 36' 42''$ (nach *Rinne*).

Achsenverhältnis bei $-170^\circ a:c = 1:0,8304$

$+22^\circ a:c = 1:0,8324$

$+590^\circ a:c = 1:0,8419$.

So hat beispielsweise *E. A. H. Tutton* für K_2SO_4 -Kristalle (rhombisch) $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ und $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ zwischen 0° und t° bestimmt zu

$$\lambda_1 3,616 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_1 2,88 \cdot 10^{-8}$$

$$\lambda_2 3,225 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_2 2,82 \cdot 10^{-8}$$

$$\lambda_3 3,634 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_3 8,26 \cdot 10^{-8}$$

Man sieht sofort, daß die Produkte, wie $\lambda_1 \lambda_2$, von der Größenordnung $10 \cdot 10^{-10}$ werden, also außer Betracht fallen. Mit genügender Annäherung wird a_0 zu $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 10,475 \cdot 10^{-5}$. Das ist der wahre kubische Ausdehnungskoeffizient für 0° . Er ändert sich mit der Temperatur, und in erster Annäherung kann man wieder schreiben: $a_t = a_0 + bt$, wobei b der Zuwachskoeffizient ist. Auch b wird an-

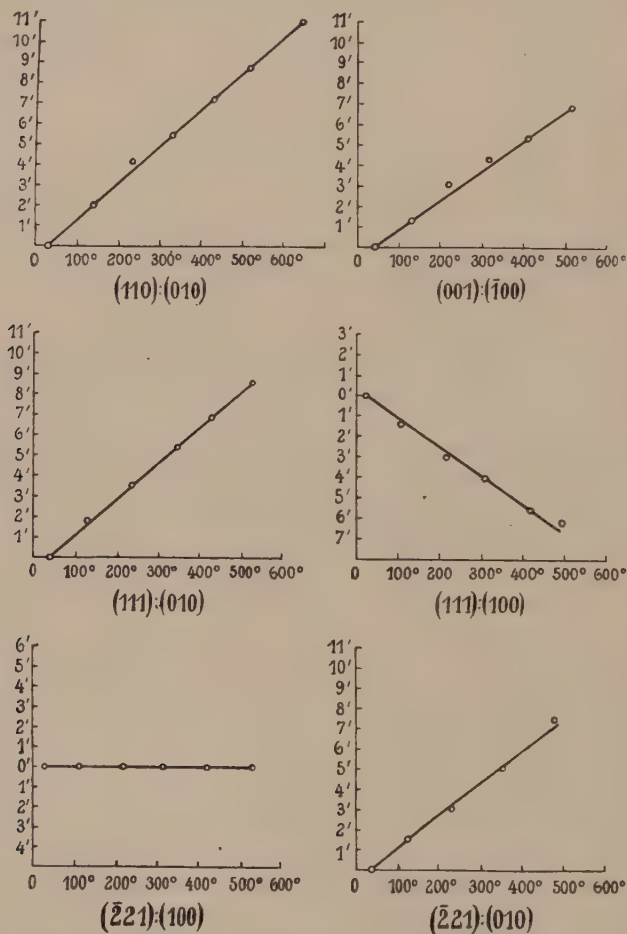


Fig. 354. Änderungen verschiedener Winkel bei Diopsid von 0° – 600° (nach Großmann).

(110):(010)	Intervall 737°	Änderung $+0^\circ 13' 34''$
(001):(100)	" 512°	" $+0^\circ 6' 35''$
(111):(010)	" 499°	" $+0^\circ 8' 24''$
(111):(100)	" 503°	" $-0^\circ 6' 1''$
(221):(100)	" 516°	" $-0^\circ 0' 7''$
(221):(010)	" 495°	" $+0^\circ 8' 53''$
Achsenverhältnis $+17^\circ$ a:b:c = 1,09213:1:0,58931 $\beta = 74^\circ 10' 9''$		
$+300^\circ$ a:b:c = 1,08945:1:0,58760 $\beta = 74^\circ 6' 9''$		
$+500^\circ$ a:b:c = 1,08762:1:0,58604 $\beta = 74^\circ 3' 57''$		

genähert $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$, in diesem Falle also $= 13,96 \cdot 10^{-8}$. Man schreibt dann

$$a_t \text{ für } K_2SO_4 = 10,475 \cdot 10^{-5} + 13,96 \cdot 10^{-8} t.$$

Gleicherweise erhielt *Tutton* für die verwandten Substanzen:

$$a_t \text{ für } Rb_2SO_4 = 10,314 \cdot 10^{-5} + 15,34 \cdot 10^{-8} t$$

$$a_t \text{ für } Cs_2SO_4 = 10,170 \cdot 10^{-5} + 16,20 \cdot 10^{-8} t.$$

Zum Abschluß dieses Kapitels sind (graphisch und tabellarisch) einige Beispiele für die Abhängigkeit der Winkeländerungen mit der Temperatur nach den Arbeiten von *Rinne* und seinen Schülern dargestellt. In den Figuren ist die Winkeländerung (Normalenwinkel) als Temperaturfunktion aufgetragen. Berechnete Achsenverhältnisse sind tabellarisch zusammengestellt. (Fig. 352—355.)

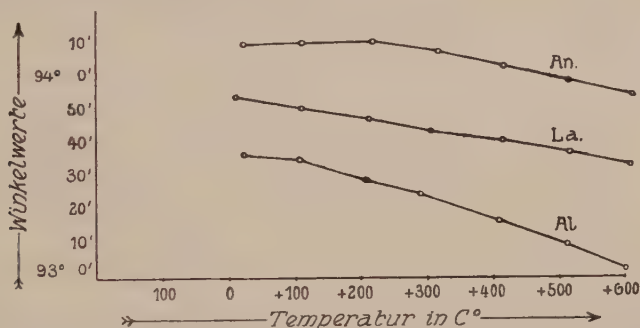


Fig. 355. Änderung des Winkels (001):(010) verschiedener Plagioklase (nach *Großmann*).

An = Anorthit; La = Labradorfeldspat; Al = Albit.

Die Änderung des Spaltungswinkels von Kalkspat mit der Temperatur ist relativ groß, die des kristallgeometrisch und chemisch verwandten Stoffes Dolomit erfolgt im gleichen Sinne, ist aber bedeutend kleiner, so daß mit steigender Temperatur die Ähnlichkeit der Formen geringer wird. Wie sich verschiedene Flächen an ein und demselben Mineral verhalten können, geht aus den Figuren 354 hervor. Aus dem Deformationsellipsoid läßt sich (*Wülfing*) berechnen, in welchen Richtungen die größten Veränderungen zu erwarten sind.

Die Beispiele zeigen, wie die Achsenverhältnisse von der Temperatur abhängig sind, wie also zu jeder einigermaßen genauen Angabe ein Temperaturwert gehört. Gewöhnlich bezieht man die den Kristallarten beigeschriebenen Achsenverhältnisse auf Zimmertemperatur, diese ist also überall da vorauszusetzen, wo keine nähere Bestimmung angegeben ist.

b) Die homogene Deformation unter allseitig gleichem Druck

Werden Kristalle bei konstanter Temperatur durch einen allseitig gleich wirkenden Druck komprimiert, so entstehen Deformationen, die denen der freien Dilatation durchaus analog sind. Da das äußere Feld der Einwirkung homogen und isotrop ist, bleiben bei der Deformation Gitter eines bestimmten Symmetriegrades Gitter der gleichen Symmetrie. Wir selbst untersuchen ja gewöhnlich die Kristalle unter dem Druck

von einer Atmosphäre. Alle Überlegungen und Ableitungen, die wir bei Betrachtung der freien thermischen Dilatation angestellt haben, bleiben bestehen; an Stelle der Temperatur tritt lediglich der hydrostatische Druck. Aus der Kugel entsteht wieder ein Deformationsellipsoid. Das System der Hauptdruckachsen ist aber da, wo eine Achsendispersion möglich ist, nicht notwendig parallel dem der thermischen Hauptdilatationsachsen, die Größenwerte selbst stehen in anderen Verhältnissen zueinander. Es läßt sich daher im allgemeinen (kubische Kristalle ausgenommen) eine durch gleichmäßige Temperaturerhöhung hervorgerufene Dilatation nicht durch hydrostatischen Druck kompensieren.

Die Koeffizienten der linearen Dilatation unter allseitigem Druck und der kubischen (oder räumlichen) Dilatation werden in gleicher Weise wie bei der freien thermischen Dilatation gewonnen. Der letztere Koeffizient (γ) wird als Koeffizient des allseitigen Druckes oder als sogenannter Kompressibilitätskoeffizient bezeichnet.

Ist v_p das Volumen eines Kristalles unter dem Druck p , v_{p+1} das Volumen unter dem um die Einheit vermehrten Druck, so läßt sich schreiben $v_{p+1} = v_p (1 - \gamma)$, worin γ der Kompressibilitätskoeffizient für den Druck p ist. Je größer γ ist, um so leichter läßt sich ein Körper komprimieren. $\frac{1}{\gamma}$ gibt somit ein Maß für den Widerstand, der dem Zusammendrücken entgegengesetzt wird. Man nennt $\frac{1}{\gamma} = K$ den Modul der Volumelastizität.

Wie α von t , so ist γ von p abhängig, und zwar nimmt im allgemeinen mit steigendem Druck γ ab, das heißt, der Widerstand versteift sich. Als Druckeinheit kann man eine Atmosphäre $= 1,013 \cdot 10^6$ Dynen pro $\text{cm}^2 = 1,013$ Megabar pro cm^2 oder den Druck von 1 kg pro cm^2 oder den Druck von einem Megabar ($= 0,987$ Atmosphären) annehmen. Kompressibilitätskoeffizienten für ein Megabar pro cm^2 bei 0, 2000, 10000 Megabar sind für einige Mineralien nach den Untersuchungen von *L. H. Adams* und *E. D. Williamson* nachstehend zusammengestellt.

Tabelle 28. Kompressibilitätskoeffizienten

	$\gamma \cdot 10^6$		
	0 Megabar	2000 Megabar	10000 Megabar
Diamant C	0,18	0,18	0,18
Steinsalz NaCl	4,12	4,01	3,53
Pyrit FeS_2	0,71	0,71	0,71
Quarz SiO_2	2,70	2,63	2,31
Calcit CaCO_3	1,39	1,39	1,39
Diopsid $[\text{SiO}_4 \text{ SiO}_2]_{\text{Mg}}^{\text{Ca}}$	1,09	1,09	1,09
Anorthit $[\text{SiO}_6 \text{ SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}_2}$	—	1,10	1,10
Mikroklin $[\text{SiO}_4 \text{ SiO}_2 \text{ SiO}_2]_{(\text{K}, \text{Na})}^{\text{Al}}$	1,92	1,88	1,68

Die Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur. Mit steigender Temperatur wächst im allgemeinen γ . So bestimmte Protz für kristallisiertes Kalium folgende Werte:

	$\gamma \cdot 10^6$ (gewöhnlicher Druck) bei		
	1° C	35,1° C	58,7° C
Kristallisiertes Kalium	0,41	0,44	0,46

Wir haben bis jetzt nur versucht, die Gesetzesform und die Spezialisierungen auf die verschiedenen Symmetrieverhältnisse aus der Raumgitterstruktur der Kristalle abzuleiten; wir können uns aber auch fragen, ob nicht die numerischen Werte sich berechnen lassen. Das ist naturgemäß nur möglich, wenn wir die individuelle Kristallstruktur berücksichtigen, denn diese numerischen Werte sind ja von Kristallart zu Kristallart verschieden. Wenn wir über den Widerstand, den ein Kristall der Deformation entgegensetzt, Aussagen machen wollen, müssen wir wissen, durch was für Kräfte die Teilchen einer Kristallstruktur in ihren Ruhelagen gehalten werden. Die Teilchen besitzen gewisse, für gleiche äußere Bedingungen unveränderliche Abstände der Ruhelagen der thermischen Schwingungen zueinander. Diese Abstände entsprechen einer Gleichgewichtslage, sie sind offenbar das Resultat bestimmter, zwischen den Teilchen wirkender anziehender und abstoßender Kräfte. Nun gibt es eine Reihe von Kristallarten, die sich aus Ionen aufbauen. (Näheres darüber siehe im Kapitel „Kristallchemie“.) Elektrisch positiv und negativ geladene Teilchen ergeben die elektrisch neutrale Verbindung, und die zwischen diesen heteropolaren Bestandteilen wirksamen elektrischen Kräfte bedingen in erster (und vermutlich einziger) Linie den Zusammenhalt. Den einfachsten Typus eines solchen heteropolaren Kristalles stellt Steinsalz dar, dessen Struktur wir Seite 95 kennen lernten. Es sind die Na-Atome als einwertige Na-Ionen einfach positiv, die Cl-Atome als einwertige Cl-Ionen einfach negativ geladen. Auf einer Würfel­fläche ergibt sich dann pro Elementarparallelepiped eine Verteilung dieser Ladungen zueinander, wie es Fig. 356 darstellt.

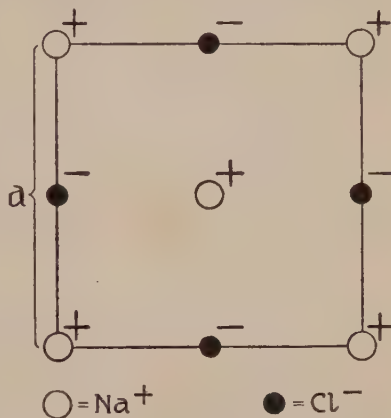


Fig. 356. (001) Ebene im Typus Steinsalz mit Angabe der + - und - Ladungen.

Die zunächst punktförmig gedachte elektrische Ladung eines Teilchens übt auf entgegengesetzt geladene Teilchen bekanntlich eine anziehende, auf gleichgeladene Teilchen eine abstoßende Kraft aus. Diese Kraft ist von der Entfernung der Teilchen abhängig. Wir können auch sagen: Sitzt in einem Punkt P_0 die Ladung e (in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt), so finden wir um P_0 ein sogenanntes Kraftfeld, derart, daß jedem Punkt des Feldes eine bestimmte Qualität zukommt. Ist z. B. r die Entfernung eines Punktes von P_0 , so würde auf eine in diesem Punkt lokalisierte Ladung e' von entgegengesetztem Vorzeichen wie e , eine anziehende Kraft von der Größe $F = \frac{ee'}{r^2}$ ausgeübt (Coulombsches Gesetz).

F ist, wie jede Kraft, von der Dimension $[mlt^{-2}]$, woraus sich die Dimension der elektrostatischen Einheit zu $[m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{3}{2}} t^{-1}]$ berechnen läßt. Wir schreiben nun zur

Charakterisierung des Kraftfeldes um P_0 jedem Punkt ein bestimmtes Potential Φ zu und definieren: $\Phi = \frac{e}{r}$.

Man erhält sofort:

$$\frac{d\Phi}{dr} = \frac{d}{dr} \frac{e}{r} = -\frac{e}{r^2};$$

$$d\Phi = -\frac{e \cdot 1}{r^2} dr.$$

Das heißt: Die Zunahme des Potentials eines Punktes bei einer unendlich kleinen Verschiebung in Richtung gegen P_0 hin ($dr = \text{negativ}$) ist gleich der anziehenden Kraft, die von P_0 mit der Ladung e auf die Einheit der elektrischen Ladung in jenem Punkt wirkt, multipliziert mit der unendlich kleinen Verschiebung. Kraft mal Weg ist gleich Arbeit. Also läßt sich allgemein sagen:

Die Potentialdifferenz zweier Punkte eines Kraftfeldes entspricht der Arbeit, die beim Transport der Einheit von der anziehenden Kraft geleistet wird. Das Potential ist umgekehrt proportional der Entfernung vom Kraftzentrum, es ist für einen Punkt im Unendlichen $= 0$. Daraus ergibt sich, daß man das Potential eines endlich entfernten Punktes auch definieren kann als die Arbeit, welche von der anziehenden Kraft geleistet würde bei Überführung der Ladungseinheit aus dem Unendlichen nach diesem Punkt. Leicht verständlich ist, daß man das Potential zweier punktförmiger Ladungen e und e' (von an sich entgegengesetzten Vorzeichen) aufeinander als $\frac{ee'}{r}$ definieren wird. Das Potential auf

eine bestimmte Ladung e bezogen ist ja in diesem Sinne $\frac{e \cdot 1}{r}$, wobei im Zähler zwei Größen von der Dimension der elektrostatischen Einheit stehen. In der Tat wird von diesem Gesichtspunkt ausgehend die Dimension des Potentials zu $\left[\frac{m l^3 t^{-2}}{r} \right] = [m l^2 t^{-2}]$, das heißt der Dimension einer Arbeit, wie es sein muß. Würden die entgegengesetzt geladenen Ionen Na^+ und Cl^- nur diese anziehenden Kräfte aufeinander ausüben, so müßten sie aufeinanderfallen. Dem steht entgegen, daß es sich nicht um punktförmige Ladungen handelt, sondern um Gebilde endlicher Ausdehnung, die (siehe Seite 15) selber positive und negative Ladungen beherbergen. Daraus kann eine abstoßende Kraft resultieren. Wo Anziehungskraft und Abstoßungskraft sich das Gleichgewicht halten, sind die Ruhelagen zu suchen, das heißt, der Abstand ungleichartiger Ionen ist eine Funktion dieser zwei Kräfte. Wir müssen daher jedem Punkt des Kraftfeldes nicht nur ein Anziehungs-, sondern auch ein Abstoßungspotential zuordnen. Die Frage ist: was für Funktionen von r sind diese abstoßende Kraft und das Abstoßungspotential?

Born und Landé haben versuchsweise angenommen, daß die abstoßende Kraft proportional $\frac{1}{r^m}$ wirke¹⁾. Die Abstoßungspotentiale in irgendeinem Punkt sind dann (siehe obige Beziehung), vom Vorzeichen abgesehen, proportional $\frac{1}{r^{m-1}}$.

Wir dürfen jetzt die Gesamtkräfte, die auf ein Teilchen ausgeübt werden, schreiben als:

$$\frac{A}{r^2} \quad \text{---} \quad \frac{B}{r^m},$$

Anziehung Abstoßung

¹⁾ m muß natürlich von vornherein größer als 2 sein, damit die abstoßenden Kräfte mit der Entfernung rascher abnehmen als die anziehenden und so eine endliche Annäherung erfolgt. Die Ursache abstoßender Kräfte bleibt fraglich.

wo A und B für einen bestimmten Strukturtyp Konstanten sind. A läßt sich für den Steinsalztypus berechnen (*Madelung*), in B steckt jedoch noch der unbekannte Proportionalitätsfaktor des in m ebenfalls unbekannten Abstoßungsgesetzes.

Das Gitterpotential, d. h. die beim Aufbau der Kristallstruktur aus freien Ionen freiwerdende Energie muß gleich werden der durch die Anziehung freiwerdenden Arbeit weniger der gegen die Abstoßungskräfte geleisteten Arbeit. Sie ist also darstellbar als Summe der Anziehungspotentiale der Teilchen aufeinander weniger der Summe der Abstoßungspotentiale. Unter obiger Annahme würde man erhalten:

$$\Phi_G = \frac{C}{r} - \frac{D}{r^{m-1}},$$

wobei C und D für einen Strukturtyp wieder Konstanten sind. Dabei wird die nach außen abgegebene Energie positiv gerechnet, das heißt, die potentielle Energie der elektrischen Anziehung positiv, die der Abstoßung negativ in Rechnung gestellt. r entspricht im fertigen Strukturtyp dem Abstand ungleichartiger Ionen voneinander, ist also im Steinsalzkristall $= \frac{a}{2}$, wenn a die Kantenlänge des Elementarwürfels ist.

Nun läßt sich leicht einsehen, daß der Widerstand, den ein Kristall der Komprimierung entgegengesetzt, also $\frac{1}{\gamma} = K$, proportional der als Abstoßung betrachteten Kräfteänderung bei der Deformation und umgekehrt proportional dem Ionenabstand gehen muß. Je rascher die abstoßende Wirkung fühlbar wird, um so geringer muß die Zusammendrückbarkeit sein; gegen die abstoßenden Kräfte wird beim Komprimieren Arbeit geleistet.

Das ergibt, da $\frac{d\Phi_G}{dr}$ den wirksamen Kräften entspricht,

$$K = \frac{1}{\gamma} = -\frac{E}{r} \cdot \frac{d^2\Phi_G}{dr^2},$$

wo E wieder einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Damit sind γ = Kompressibilitätskoeffizient, bzw. K = Modul der Volumenelastizität, mit dem Ionenabstand und dem aus lauter elektrischen Kräften berechneten Gitterpotential in Beziehung gebracht.

Setzt man für ein bestimmtes Gitter, wie das von Steinsalz, soweit als möglich die Konstanten ein, so kann man das noch unbekannte Abstoßungsgesetz finden. *Born* und *Landé* haben gezeigt, daß mit $m = 10$ befriedigende Übereinstimmung resultiert. Das würde also bedeuten, daß in diesem Strukturtyp die Abstoßungskräfte umgekehrt proportional der 10. Potenz, das Abstoßungspotential umgekehrt proportional der 9. Potenz des Ionenabstandes gehen. Rechnet man mit diesen Größen, so erhält man tatsächlich für eine Reihe analog struierter Verbindungen die nahezu richtigen Abstufungen der γ -Werte. Das zeigt, daß in der Hauptform das Gesetz richtig ist. Es kann aber sicherlich nur angenäherte Gültigkeit haben, da die Ionengröße, die Ionenstruktur und eine eventuelle Abhängigkeit der wirksamen Kräfte von der Orientierung der Ionen nicht speziell in Rechnung gestellt wurden. Immerhin ergibt die angenäherte Übereinstimmung, daß einer Zurückführung der elastischen Kräfte im heteropolaren Kristall auf die zwischen den Teilchen wirkenden elektrischen Kräfte nichts im Wege steht.

c) Das elastische Verhalten der Kristalle bei einseitiger mechanischer Beanspruchung

Die Deformationen, die wir bis jetzt besprochen haben, gehören im weiteren Sinne zu den elastischen Deformationen. Mit dem Nach-

lassen der einwirkenden Faktoren verschwinden sie wieder. Es handelt sich um reversible Prozesse. Nun können wir auch durch einseitige mechanische Kräfte Deformationen hervorrufen, die, wenn die Kräfte nicht groß sind, aufhören, sobald die Kraftwirkung aufhört. Der Kristall ist dann, wie man sagt, innerhalb seiner Elastizitätsgrenze deformiert worden. Wir wollen zunächst einige der einfachsten mechanischen Beanspruchungen kennen lernen.

1. Die Dehnung, beziehungsweise Verkürzung durch einseitigen Zug oder Druck. Wir denken uns aus dem Kristall ein Stäbchen mit konstantem Querschnitt geschnitten und üben auf dieses Stäbchen (das wir z. B. aufhängen und am freien Ende mit einem Gewicht versehen) einen Zug aus. Dann erhält innerhalb seiner Elastizitätsgrenzen das Stäbchen eine Verlängerung. Es sei die ursprüngliche Länge des Stäbchens $= l_0$ cm; nach erfolgter Zugbeanspruchung wurde die Länge l_1 cm gemessen. $l_1 - l_0 = \Delta l$. Die Verlängerung, welche die Längeneinheit erfahren hat, ist offenbar $\frac{\Delta l}{l_0}$. Wir bezeichnen sie als Dilatation in der Zugrichtung und nennen sie λ . Nun dürfen wir ganz allgemein für kleine Deformationen die Größen der Veränderung (in diesem Falle also λ) proportional der Beanspruchung (in diesem Falle also der spannenden Kraft) setzen (*Hookesches Gesetz* 1676). Die spannende Kraft p ist, sofern der Zug durch angehängtes Gewicht ausgeübt wird, gleich diesem Gewicht dividiert durch den Stäbchenquerschnitt (Belastung pro Flächeneinheit).

Wir haben somit die zwei Gleichungen

$$\lambda = \alpha p \text{ und}$$

$$p = E\lambda,$$

worin α und E die Proportionalitätsfaktoren sind, die, wie man leicht ein-
sieht, in der Beziehung $\frac{1}{\alpha} = E$ zueinander stehen.

α nennen wir den Dehnungskoeffizienten, E den Dehnungsmodul oder *Youngschen Modul*. Ist allgemein in der Elastizitätslehre V die Veränderung, B die Beanspruchung, so werden die Koeffizienten ε der Gleichung $V = \varepsilon B$ die Elastizitätskoeffizienten, ihre reziproken Werte die Moduln genannt¹⁾ (siehe bereits allseitige Kompression Seite 272). Einseitige Kompression würde als negatives p in Rechnung kommen und dann einer Verkürzung entsprechen. α beziehungsweise E sind die Größen, welche über das individuelle Verhalten eines dem Zug oder der einseitigen Kompression ausgesetzten Stäbchens Auskunft geben. Je größer α ist, um so leichter läßt sich schon durch geringe

¹⁾ Es ist nicht unnötig zu bemerken, daß in dem grundlegenden Buch über Kristallphysik von *W. Voigt* die Bezeichnung eine gerade umgekehrte ist.

Zugbeanspruchung eine erhebliche Deformation (als Dilatation) erzeugen. E verhält sich gerade umgekehrt, mißt also gewissermaßen den Widerstand, welcher der Dehnung entgegengesetzt wird. Schreiben wir $\alpha = \frac{\lambda}{p}$ und $E = \frac{p}{\lambda}$, so können wir sofort ableiten:

Der Dehnungskoeffizient α ist gleich der Dilatation, die durch die Einheit der spannenden Kraft erzeugt wird.

Der Dehnungsmodul entspricht der spannenden Kraft, die notwendig wäre zur Verdoppelung der Stablänge ($\lambda = 1$ bedeutet: die Einheit wird um die Einheit verlängert), sofern natürlich, was fast durchwegs der Fall ist, nicht vorher die Elastizitätsgrenzen erreicht werden.

Im allgemeinen gibt man das Gewicht, dem, auf die Querschnittseinheit bezogen, die spannende Kraft entspricht, in kg an und wählt den mm^2 zur Flächeneinheit. Aus der Beziehung $E = \frac{\text{kg} \cdot \text{Gewicht (Kraft)}}{\text{mm}^2}$

folgt die Dimension des Modul zu $[\text{ml}^{-1} \text{t}^{-2}]$. E und α beziehen sich gewöhnlich auf den Fall einer isothermischen Dehnung, d. h. einer Dehnung, bei der die Temperatur unverändert bleibt. Wird nun der Stab der Länge nach gedehnt, so bleibt der Querschnitt nicht ungeändert, sondern wird etwas verkleinert. Ist Δd die Verkürzung der Dicke und d der ursprüngliche Durchmesser, so darf man wieder $\frac{\Delta d}{d} = \beta p$ setzen.

Der Faktor β heißt Koeffizient der Querkontraktion, er entspricht der relativen (auf die Einheit des Durchmessers bezogenen) Dickenabnahme für die Einheit der spannenden Kraft. Die Dicke d_1 , durch die Spannung erzeugt, ist also gleich der ursprünglichen Dicke d_0 multipliziert mit $(1 - \beta p)$. Den Koeffizienten $\frac{\beta}{\alpha} = \sigma$ nennt man das Verhältnis von Querkontraktion zur Längsdehnung, die Elastizitätszahl oder den Koeffizienten von *Poisson*. Der Koeffizient schwankt innerhalb weiter Grenzen, ist aber nicht selten wenig von $0,25 = \frac{1}{4}$ verschieden. Entsprechende Querdilatationen treten bei einseitiger Komprimierung zutage.

2. Die Biegung. Ein in der Mitte unterstütztes und an den Enden belastetes oder an den Enden unterstütztes und in der Mitte belastetes Stäbchen biegt sich. Bei jeder Biegung treten Längsdehnung und Längszusammenziehung auf. Der Biegungsmodul ist daher keine selbständige Größe, sondern läßt sich auf den Dehnungsmodul zurückführen. Biegungsversuche gestatten daher eine Bestimmung der Dehnungsmoduln.

Die mittlere maximale, vertikale Senkung des beiderseitig aufgehängten Stäbchens, der sog. Biegungspfeil, sei gleich η , dann ergibt eine nähere Betrachtung des Biegungsvorganges, daß

$$\eta = \frac{Pl^3}{48Q E'}$$

wobei P = wirkende Kraft = Belastung der Mitte in Gramm, l = Stäbchenlänge zwischen den Aufstützungspunkten, E = Dehnungsmodul, Q = eine von dem Stäbchenquerschnitt abhängige Konstante sind. Bei quadratischem Querschnitt ist $Q = \frac{a^4}{12}$, wenn a die Dicke ist, bei rechtwinkligem Querschnitt, mit a senkrecht zu P und b parallel zu P , ist $Q = \frac{ab^3}{12}$.

Komplizierter sind die Torsionsmoduln, die uns hier ebenso wenig näher beschäftigen sollen wie die Scherungsmoduln.

Um nun das spezielle Verhalten der Kristalle solchen mechanischen Beanspruchungen gegenüber verstehen zu können, bieten sich uns wieder zwei Wege dar. Wir können erstens von der Struktur ausgehen und die Deformationsvorgänge analysieren, oder wir können zweitens von vornherein den Kristall als scheinbares Kontinuum betrachten. Naturgemäß müßten beim ersten Vorgehen nach vollzogenem Übergang vom Diskontinuum zum Kontinuum die gleichen Gesetzmäßigkeiten resultieren, wie sie der zweite Fall unmittelbar darbietet.

Auch hier haben wir es wieder mit Deformationen zu tun, die wenigstens für kleine Beanspruchungen homogen sein werden. Gitter bleiben Gitter. Jedoch gilt jetzt nicht mehr die Konstanz der Symmetrie. Denken wir uns etwa ein Würfelgitter längs einer Triglyrenrichtung, das heißt einer Diagonalrichtung, gedehnt, so ist klar, daß es nachher nicht mehr kubische Symmetrie hat, aus dem einfachen Grunde, weil die 4 gleichwertigen Triglyrenrichtungen ungleichwertig beansprucht wurden.

Durch die Deformation wird die potentielle Gitterenergie, das Gitterpotential (siehe Seite 275), naturgemäß geändert. Es ist nach *Born* möglich, unter gewissen Annahmen diese Änderungen zu berechnen. Die Annahmen sind: Die zwischen den Partikelchen wirkenden Kräfte sollen sich zeitlos fortpflanzen, sie sollen eine potentielle Energie besitzen, die von den Koordinaten aller Partikelchen abhängt und im Gleichgewichtszustand ein Minimum hat, sie sollen ferner verschwinden, wenn das Kristallgitter als starrer Körper bewegt wird. Zudem wird, wie erfahrungsgemäß zulässig ist, angenommen, daß die Atomkräfte schon auf kurze Entfernungen klein werden, so daß nur die nächst benachbarten Partikelchen merklich aufeinander einwirken. Entsprechend

den verschiedenen Deformationsmöglichkeiten läßt sich bei der Berechnung des neuen Potentials dieses in drei Teile zerlegen. Es ist zu berücksichtigen:

1. Die potentielle Energie, die dadurch entsteht, daß die einzelnen Gitter sich gegeneinander verschieben oder drehen, ohne selbst deformiert zu werden: φ_1 .

2. Die wechselseitige Energie, die bei einer derartigen Verschiebung und bei einer gleichzeitigen Deformation aller Gitter entsteht: φ_2 .

3. Die potentielle Energie, die der einfachen, gleichen Deformation aller Gitter ohne gegenseitige Lagenverschiebung entspricht: φ_3 .

Die sehr umständliche Rechnung zeigt, daß im allgemeinen Fall, bei Berücksichtigung beider Deformationsmöglichkeiten, ein Gleichungssystem mit 21 verschiedenen Konstanten entsteht, während bei Berücksichtigung von φ_3 allein nur 15 Konstanten voneinander unabhängig sind.

In der Elastizitätstheorie haben, aufs Kontinuum übertragen, beide Formelsysteme eine große Rolle gespielt. Während einzelne Kristalle tatsächlich experimentelle Werte ergaben, die sich auf die 15-Konstantentheorie (Rarikonstantentheorie) beziehen ließen, waren bei anderen die sogenannten 6 *Cauchy*schen Bedingungen, die von den 21 Konstanten 6 als abhängige hinstellen, nicht erfüllt. Für letztere gilt also nur die 21-Konstantentheorie (Multikonstantentheorie). Es ist ein Erfolg der neueren strukturellen Betrachtungsweise (*Thomson, Voigt, Born*), den Grund hierfür gefunden zu haben.

Da wir in einem einfacheren Fall von der Gitterbetrachtung ausgegangen sind und den Übergang aufs Kontinuum erläutert haben, mögen obige Andeutungen genügen. Wir selbst wollen versuchen, von den dort gewonnenen Gesichtspunkten aus das phänomenologische Verhalten bei einseitiger Beanspruchung zu verstehen. Da wir im kleinen Bereich die phänomenologisch erkennbare Deformation als homogen ansehen dürfen, gelten für die Koordinaten irgendeines Punktes nach der Deformation die Seite 262 hingeschriebenen Gleichungen.

$$\begin{aligned}x' &= a_1 x + b_1 y + c_1 z = x + \Delta x \\y' &= a_2 x + b_2 y + c_2 z = y + \Delta y \\z' &= a_3 x + b_3 y + c_3 z = z + \Delta z.\end{aligned}$$

In diesen Gleichungen treten 9 Konstanten von bestimmter geometrischer Bedeutung auf. Diese Bedeutung erhalten wir durch Einsetzen besonderer x -, y -, z -Werte. Es sei beispielsweise $x = 1$, $y = 0$, $z = 0$. Dann erhält dieser Punkt, der ursprünglich auf der x -Koordinatenachse vom Nullpunkt um die Einheit entfernt war, nach der Deformation die Koordinaten $a_1 a_2 a_3$. Es gibt also $a_1^2 + a_2^2 + a_3^2$ die Länge an, in welche die Einheit auf der a -Achse übergeführt wurde, während die Tatsache, daß a_2, a_3 im allgemeinen nicht Null sind, bedeutet, daß gleichzeitig eine Winkeldeformation stattgefunden hat. In ähnlicher Weise lassen sich die Werte $b_1 b_2 b_3$ und $c_1 c_2 c_3$ charakterisieren. Alle neun Konstanten bestimmen die Deformation eindeutig.

Wir haben bereits Seite 263 die Gleichung des Deformationsellipsoides für eine kleine Änderung abgeleitet und wollen jetzt die Länge des durch $x' y' z'$ bestimmten, aus dem Kugelradius 1 hervorgegangenen Radiusvektors bestimmen. Für eine sehr kleine Deformation dürfen wir bei sehr kleiner Winkeländerung schreiben:

$R^2 = (x')^2 + (y')^2 + (z')^2$ und erhalten somit aus den drei soeben wiederholten Gleichungen:

$$R^2 = x^2(a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) + y^2(b_1^2 + b_2^2 + b_3^2) + z^2(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2) + 2xy(a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3) + 2xz(a_1c_1 + a_2c_2 + a_3c_3) + 2yz(b_1c_1 + b_2c_2 + b_3c_3).$$

Bei den vorausgesetzten sehr kleinen Änderungen sind $b_1, c_1, a_2, c_2, a_3, b_3$ so kleine Größen, daß ihre Quadrate und Produkte weggelassen werden können. Mit dieser Annäherung wird

$$R^2 = x^2a_1^2 + y^2b_2^2 + z^2c_3^2 + 2xy(a_1b_1 + a_2b_2) + 2xz(a_1c_1 + a_3c_3) + 2yz(b_2c_3 + b_3c_2).$$

Auch diese Gleichung können wir noch vereinfachen, wenn wir neue, abgeleitete Größen einführen. Wir nennen die sehr kleinen Verrückungskomponenten eines Punktes für eine sehr kleine Deformation u, v, w . Also $u = \Delta x, v = \Delta y, w = \Delta z$. Dann führen wir folgende Deformationsgrößen als Differentialquotienten ein.

$$\frac{\partial u}{\partial x} = x_x, \quad \frac{\partial v}{\partial y} = y_y, \quad \frac{\partial w}{\partial z} = z_z$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = y_z \text{ oder } z_y; \quad \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = z_x \text{ oder } x_z; \quad \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = x_y \text{ oder } y_x.$$

Aus den Gleichungen $x' = x + \Delta x = x + u = a_1x + b_1y + c_1z$ usw. leitet man sofort ab, daß:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{\partial u}{\partial x} + 1 & b_1 &= \frac{\partial u}{\partial y} & c_1 &= \frac{\partial u}{\partial z} \\ a_2 &= \frac{\partial v}{\partial x} & b_2 &= \frac{\partial v}{\partial y} + 1 & c_2 &= \frac{\partial v}{\partial z} \\ a_3 &= \frac{\partial w}{\partial x} & b_3 &= \frac{\partial w}{\partial y} & c_3 &= \frac{\partial w}{\partial z} + 1. \end{aligned}$$

Setzen wir diese Werte in die vereinfachte Gleichung für R^2 ein, so erhalten wir

$$R^2 = x^2(1 + x_x)^2 + y^2(1 + y_y)^2 + z^2(1 + z_z)^2 + 2xy \left[(1 + x_x) \frac{\partial u}{\partial y} + (1 + y_y) \frac{\partial v}{\partial x} \right] + 2xz \left[(1 + x_x) \frac{\partial u}{\partial z} + (1 + z_z) \frac{\partial w}{\partial x} \right] + 2yz \left[(1 + y_y) \frac{\partial v}{\partial z} + (1 + z_z) \frac{\partial w}{\partial y} \right].$$

Multiplizieren wir die Klammerglieder aus und vernachlässigen wieder Quadrate der kleinen Deformationsglieder, so wird:

$$R^2 = x^2 + y^2 + z^2 + x^2 2x_x + y^2 2y_y + z^2 2z_z + 2xy x_y + 2xz z_x + 2yz y_z.$$

Es ist:

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1 = \text{Radius der ursprünglichen Kugel,}$$

also

$$\frac{R^2 - 1}{2} = x^2 x_x + y^2 y_y + z^2 z_z + xy x_y + xz z_x + yz y_z.$$

R selbst ist eine von 1 wenig verschiedene Größe $= 1 + \Delta R$, wobei ΔR wieder so klein ist, daß sein Quadrat vernachlässigt werden kann. Somit wird

$$\frac{R^2 - 1}{2} = \frac{1 + 2\Delta R - 1}{2} = \frac{\Delta R}{1}.$$

Ersetzen wir schließlich noch x, y, z , d. h. die Koordinaten eines Punktes auf der Kugel vom Radius 1, durch die Richtungskosinus dieses Punktes, nämlich $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, so resultiert:

$$\Delta R = \alpha_1^2 x_x + \alpha_2^2 y_y + \alpha_3^2 z_z + \alpha_1 \alpha_2 x_y + \alpha_1 \alpha_3 z_x + \alpha_2 \alpha_3 y_z.$$

Links steht das, was wir als lineare Dilatation der Längeneinheit in Richtung $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ bezeichnen können; diese Dilatation ist also eine lineare

Funktion der Deformationskomponenten. Wäre das Deformationsellipsoid auf seine drei Hauptachsen bezogen, so würden x_y , z_x und y_z verschwinden, woraus hervorgeht, daß man (mit der oben benutzten Annäherung) x_x , y_y , z_z als die linearen Dilatationen von Strecken bezeichnen kann, die ursprünglich den Koordinatenachsen parallel lagen.

Es bestimmen auch angenähert c_2 und b_3 die Änderung des Winkels zwischen Z und Y in Bogenmaß, so daß man $y_z = z_y$, $z_x = x_z$, $x_y = y_x$ als die Änderungen der Winkel der Koordinatenachsen bei einer sehr kleinen Deformation bezeichnen kann.

Die Größen x_x , y_y , z_z , y_z , z_x , x_y charakterisieren somit die Deformation, es sind die im folgenden zu benutzenden Deformationsgrößen.

Zu jeder durch äußeren Zwang erzeugten Deformation gehören nun im Innern des Kristalles durch die Deformation erzeugte elastische Kräfte, die im Ruhezustand den äußeren Kräften das Gleichgewicht halten. Im Falle der Deformation durch allseitig gleichen Druck P müssen beispielsweise die erzeugten Kräfte so beschaffen sein, daß jedes Flächenstück Normaldrucke P erfährt. Wollen wir etwa die Druckverteilung durch eine körperliche Oberfläche darstellen, derart, daß jeder Radiusvektor die Größe der in dieser Richtung auf ein senkrecht dazu stehendes Flächenelement wirkenden Kraft angibt, so erhalten wir bei hydrostatischer Druckeinwirkung eine Kugeloberfläche mit dem Kugelradius P. Deshalb war dieser Fall der elastischen Deformation so einfach. Die Druckverteilung ist eine isotrope, das Deformationsellipsoid bestimmt den Vorgang ganz allein.

Anders wird es nun bei einseitiger mechanischer Beanspruchung, beispielsweise einseitigem äußeren Druck oder Zug. Da müssen wir uns an gewisse, aus der elementaren Mechanik bekannte Darstellungen erinnern. Wirkt auf einen homogenen Körper einseitiger Druck (Streß), so erfahren die Flächenelemente im allgemeinen einen Druck, der sich in Normal- und Tangentialkomponenten zerlegen läßt. (Normaler Streß senkrecht zum Flächenelement, tangentialer Streß parallel zum Flächenelement.) Wie aber auch der einseitige Druck gerichtet ist, immer läßt er sich auf bloß eine Art so in drei aufeinander senkrecht stehende Komponenten zerlegen, daß die drei auf diesen Komponentenrichtungen senkrecht stehenden Flächenelemente nur Normaldrucke erfahren. Die Richtungen dieser drei Hauptdruckkomponenten nennt man die Hauptachsen des Stresses.

Wir betrachten nun unser beliebiges, rechtwinkliges Achsenkreuz, das wir zur Deutung der Deformation benutzt haben. Es wird, da wir ja keine Bedingung festlegten, nicht den Hauptachsen des inneren oder äußeren Stresses entsprechen. Die Koordinatenebenen erfahren daher Normal- und Tangentialstresse. Die Normalkomponenten senkrecht zu den zur x-, y-, z-Achse normalen Koordinatenebenen sollen der Reihe nach X_x , X_y , X_z genannt werden. Die Tangentialstresse zerlegen wir auf jeder Koordinatenebene wieder in die dieser Ebene parallelen Achsenkomponenten, erhalten also in der yz-Ebene, auf der X_x senkrecht steht, die Tangentialkomponenten Y_x und Z_x , auf den beiden anderen Ebenen die Komponenten X_y , Z_y und X_z , Y_z . In dieser Bezeichnungsweise bedeutet somit der Hauptbuchstabe die Druckrichtung, der Index die Normale der zugehörigen Ebene.

Die neun Druckkomponenten sind nicht alle voneinander unabhängig und lassen sich wie die neun Deformationsgrößen auf sechs reduzieren. Im Gleichgewicht müssen die von den Ecken des von den Achsen x, y, z gebildeten Einheitswürfel senkrecht aufeinanderstoßenden Tangentialkomponenten paarweise einander gleich sein. Es sind $Y_z = Z_y$, $Z_x = X_z$, $X_y = Y_x$.

Sind die Druckkomponenten bezogen auf x, y, z bekannt, so können wir den im Gleichgewicht auf irgendein durch ihre äußere Normale n bestimmtes Flächenelement wirksamen Streß berechnen. Diesen Streß P_n zerlegen wir wieder in die Komponenten

X_n, Y_n, Z_n parallel den Koordinatenachsen. Diese Komponenten müssen den jeweiligen gleichgerichteten, auf die Koordinatenebenen bezogenen Druckkomponenten das Gleichgewicht halten. Eine einfache Betrachtung des von den Koordinatenflächen und der Ebene begrenzten unregelmäßigen Tetraeders zeigt, daß dies der Fall ist, wenn folgende Gleichungen erfüllt sind:

$$\begin{aligned} X_n &= X_x \cos(nx) + X_y \cos(ny) + X_z \cos(nz) \\ Y_n &= Y_x \cos(nx) + Y_y \cos(ny) + Y_z \cos(nz) \\ Z_n &= Z_x \cos(nx) + Z_y \cos(ny) + Z_z \cos(nz). \end{aligned}$$

nx bedeutet den Winkel der von außen nach innen gerichteten Normalen mit der x -Achse; man kann also die auftretenden Winkel als die (negativen) Richtungskosinus der Fläche bezeichnen. Hätten wir als Koordinatenachsen die Hauptachsen des Stresses genommen, so würden die auf die Koordinatenebene bezogenen Tangentialstresse Null sein, und die Gleichungen würden einfach lauten

$$\begin{aligned} [X_n] &= [X_x] \cos(nx) \\ [Y_n] &= [Y_y] \cos(ny) \\ [Z_n] &= [Z_z] \cos(nz). \end{aligned}$$

Bezeichnen wir die Richtung des Stresses P_n auf der Fläche n mit p , so müssen andererseits die Komponenten X_n, Y_n, Z_n den Produkten aus P_n und den Richtungskosinus von p gleich sein, also

$$[X_n] = P_n \cos(px) \quad [Y_n] = P_n \cos(py) \quad [Z_n] = P_n \cos(pz).$$

Diese sechs Gleichungen für X_n, Y_n, Z_n gestatten, P_n als Funktion der Richtung und der drei Hauptstresse auszudrücken. Man erhält die Beziehungen:

$$\frac{\cos(px)}{[X_x]} = \frac{\cos(nx)}{P_n}; \quad \frac{\cos(py)}{[Y_y]} = \frac{\cos(ny)}{P_n}; \quad \frac{\cos(pz)}{[Z_z]} = \frac{\cos(nz)}{P_n}$$

oder, da die Summe der zueinandergehörigen Richtungskosinusquadrate = 1 ist:

$$\frac{\cos^2(px)}{[X_x]^2} + \frac{\cos^2(py)}{[Y_y]^2} + \frac{\cos^2(pz)}{[Z_z]^2} = \frac{1}{P_n^2}.$$

Das ist die Gleichung eines Ellipsoides mit P_n als variablem Radiusvektor (vom Mittelpunkt aus), den Kosinusgliedern als zugehörigen Richtungskosinus und X_x, Y_y, Z_z als halben Hauptachsen¹⁾.

Auch wenn wir nicht von dem Satz Gebrauch gemacht hätten, daß jeder Streß sich in drei aufeinander senkrecht stehende Hauptstresse zerlegen läßt, also von den obigen Hauptgleichungen ausgegangen wären, hätten wir für die P_n ein Ellipsoid bekommen, das dann lediglich auf beliebiges rechtwinkliges Achsenkreuz bezogen gewesen wäre. Die Streßverteilung läßt sich somit bei einseitiger Beanspruchung durch ein Ellipsoid kennzeichnen, es ist das sogenannte Streßellipsoid oder das Elastizitätsellipsoid. Seine drei Hauptachsen werden im allgemeinen in Kristallen ohne besondere Symmetriebedingungen nicht mit den Hauptachsen des Deformationsellipsoides (= Strainellipsoid) parallel gehen. Dadurch ist der Unterschied zwischen Beanspruchung durch einseitigen Zug oder Druck und durch allseitigen Druck klar herausgearbeitet. Im ersten Fall wird der Vorgang durch zwei Tensortripel, das Strain- und Streßellipsoid bestimmt, im letzteren, früher behandelten Fall durch das Deformationsellipsoid allein, da das Streßellipsoid zur Kugel wird. Für allseitig gleichen Druck ist ja $[X_x] = [Y_y] = [Z_z] = P_n$.

¹⁾ Jedem P_n ist ein Flächenelement zugeordnet, das in Richtung und Größe den einseitigen Streß P_n erfährt. Es ergeben sich nach den genannten Beziehungen die Verhältnisse der Richtungskosinusse der zugehörigen Flächennormalen zu

$$\cos(nx) : \cos(ny) : \cos(nz) = \frac{\cos(px)}{[X_x]} : \frac{\cos(py)}{[Y_y]} : \frac{\cos(pz)}{[Z_z]}.$$

Nun ergeben sich die Elastizitätsgesetze für einseitige Beanspruchung leicht, wenn man weiß, in welchem Verhältnis der innere Streß zur Deformation, dem Strain, und zum äußeren Streß steht. Das verallgemeinerte *Hookesche* Gesetz sagt aus, daß in einem homogenen Körper innerhalb der Elastizitätsgrenze die Druckkomponenten an einer Stelle lineare homogene Funktionen der Deformationskomponenten an dieser Stelle sind.

Mathematisch formuliert gibt das auf die beliebigen rechtwinkligen Koordinatenachsen $x \ y \ z$ bezogen die sechs Gleichungen:

$$\begin{aligned} -X_x &= c_{11} x_x + c_{12} y_y + c_{13} z_z + c_{14} y_z + c_{15} z_x + c_{16} x_y \\ -Y_y &= c_{21} x_x + c_{22} y_y + c_{23} z_z + c_{24} y_z + c_{25} z_x + c_{26} x_y \\ -Z_z &= c_{31} x_x + c_{32} y_y + c_{33} z_z + c_{34} y_z + c_{35} z_x + c_{36} x_y \\ -Y_z &= -Z_y = c_{41} x_x + c_{42} y_y + c_{43} z_z + c_{44} y_z + c_{45} z_x + c_{46} x_y \\ -Z_x &= -X_z = c_{51} x_x + c_{52} y_y + c_{53} z_z + c_{54} y_z + c_{55} z_x + c_{56} x_y \\ -X_y &= -Y_x = c_{61} x_x + c_{62} y_y + c_{63} z_z + c_{64} y_z + c_{65} z_x + c_{66} x_y. \end{aligned}$$

Die Minuszeichen vor den Streßkomponenten sind gewählt, weil die äußeren Stresse positiv genommen werden. Es gilt, wenn X, Y, Z die auf ein Flächenelement von außen wirkenden Druckkomponenten sind, im Gleichgewicht an der Oberfläche¹⁾:

$$\begin{aligned} X &= -X_n = -X_x \cos(nx) - X_y \cos(ny) - X_z \cos(nz) \\ Y &= -Y_n = -Y_x \cos(nx) - Y_y \cos(ny) - Y_z \cos(nz) \\ Z &= -Z_n = -Z_x \cos(nx) - Z_y \cos(ny) - Z_z \cos(nz). \end{aligned}$$

Es werden somit bei bestimmter, an der Oberfläche angreifender äußerer Beanspruchung in eindeutiger Weise zu $X \ Y \ Z$ des Außenstresses die Druckkomponenten bestimmt. Kennt man die 36 individuellen Konstanten c_{hk} , so ist daraus die Deformation ableitbar. Diese charakterisieren somit das Verhalten. Man sieht sofort, daß es sich um Größen von der Art der Elastizitätsmodulen handelt, sie sind ja den Proportionalitätsfaktoren von $p = E \lambda$ vergleichbar.

Eine nähere Untersuchung der durch die Stresse geleisteten inneren Arbeit, die sich aus Größen wie $X_x dx_x \dots$ zusammensetzt, zeigt, daß von den Konstanten c_{hk} jeweils diejenigen der Symbolisierungen c_{hk} und c_{kh} einander gleich sein müssen²⁾. Dadurch verringert sich die Konstantenzahl auf 21, indem die 15 Bedingungsgleichungen herrschen:

$$\begin{array}{ccccc} c_{12} = c_{21} & c_{13} = c_{31} & c_{14} = c_{41} & c_{15} = c_{51} & c_{16} = c_{61} \\ c_{23} = c_{32} & c_{24} = c_{42} & c_{25} = c_{52} & c_{26} = c_{62} & c_{34} = c_{43} \\ c_{35} = c_{53} & c_{36} = c_{63} & c_{45} = c_{54} & c_{46} = c_{64} & c_{56} = c_{65}. \end{array}$$

Sind die Druckkomponenten lineare Funktionen der Deformationsgrößen, so sind umgekehrt die Deformationsgrößen lineare Funktionen der Druckkomponenten. Wir

¹⁾ Für jeden Punkt im Innern müssen, sofern nur äußere Oberflächenkräfte wirksam sind, im Gleichgewicht die Bedingungen erfüllt sein:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} &= 0. \end{aligned}$$

²⁾ Es ist die zur Änderung der potentiellen Energie beitragende Gesamtarbeit $= d\Phi = -(X_x dx_x + \dots X_y dy_y)$. Andererseits ist $d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial x_x} dx_x \dots \frac{\partial \Phi}{\partial x_y} dx_y$. Nun sind z. B. $X_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_x}$ und $Y_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y_y}$, also ist $\frac{\partial X_x}{\partial y_y} = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_x \partial y_y} = \frac{\partial Y_y}{\partial x_x}$.

erhalten ein genau entsprechendes Gleichungssystem mit Konstanten s_{hk} , wobei wieder $s_{hk} = s_{kh}$ sein muß. Letzteres wollen wir beim Hinschreiben direkt benutzen:

$$\begin{aligned} -x_x &= s_{11} X_x + s_{12} Y_y + s_{13} Z_z + s_{14} Y_z + s_{15} Z_x + s_{16} X_y \\ -y_y &= s_{12} X_x + s_{22} Y_y + s_{23} Z_z + s_{24} Y_z + s_{25} Z_x + s_{26} X_y \\ -z_z &= s_{13} X_x + s_{23} Y_y + s_{33} Z_z + s_{34} Y_z + s_{35} Z_x + s_{36} X_y \\ -y_z &= -z_y = s_{14} X_x + s_{24} Y_y + s_{34} Z_z + s_{44} Y_z + s_{45} Z_x + s_{46} X_y \\ -z_y &= -x_z = s_{15} X_x + s_{25} Y_y + s_{35} Z_z + s_{45} Y_z + s_{55} Z_x + s_{56} X_y \\ -x_z &= -y_y = s_{16} X_x + s_{26} Y_y + s_{36} Z_z + s_{46} Y_z + s_{56} Z_x + s_{66} X_y. \end{aligned}$$

Die Koeffizienten s_{hk} sind Maße für die Dilatationen; sie entsprechen den Dehnungskoeffizienten.

Wir gehen nach diesen Vorbereitungen über zur Besprechung der Deformation, welche rechteckige Stäbchen durch senkrecht auf die Grundfläche ausgeübten Zug oder Druck erfahren. In bezug auf unser rechtwinkliges Koordinatensystem, das wir in Kristallen mit Achsen- oder Spiegelungssymmetrie dieser gemäß orientieren, möge die Grundfläche als Richtungskosinuswerte ihrer Normalen die Größen $\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3$ besitzen. Die Stellungswinkel der Seitenflächen unterliegen dann der allgemeinen Bedingung, daß sie sich auf Flächen senkrecht zur Fläche $\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3$ beziehen.

Für alle solche Flächen gilt, wenn $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ die Richtungskosinus ihrer Normalen darstellen, die Beziehung³⁾

$$\gamma_1 \alpha_1 + \gamma_2 \alpha_2 + \gamma_3 \alpha_3 = 0.$$

Es gelten nun folgende Gleichgewichtsbedingungen:

I. Für die Grundfläche des Stäbchens, auf der pro Flächeneinheit der Druck P lastet, nach Seite 282.

$$\begin{aligned} X_n &= P \cos(p_x) = P \gamma_1 = X_x \gamma_1 + X_y \gamma_2 + X_z \gamma_3 \\ Y_n &= P \cos(p_y) = P \gamma_2 = Y_x \gamma_1 + Y_y \gamma_2 + Y_z \gamma_3 \\ Z_n &= P \cos(p_z) = P \gamma_3 = Z_x \gamma_1 + Z_y \gamma_2 + Z_z \gamma_3. \end{aligned}$$

II. Für die freien Seitenflächen, die wir selber aufeinander senkrecht stehend annehmen, müssen die analog berechneten Druckkomponenten Null werden, also z. B.

$$0 = X_x \alpha_1 + X_y \alpha_2 + X_z \alpha_3$$

usw. und

$$0 = X_x \alpha'_1 + X_y \alpha'_2 + X_z \alpha'_3$$

usw., wobei dann weiterhin die Beziehungen gelten

$$\begin{aligned} \text{III.} \quad \gamma_1 \alpha_1 + \gamma_2 \alpha_2 + \gamma_3 \alpha_3 &= 0 \\ \gamma_1 \alpha'_1 + \gamma_2 \alpha'_2 + \gamma_3 \alpha'_3 &= 0 \\ \alpha_1 \alpha'_1 + \alpha_2 \alpha'_2 + \alpha_3 \alpha'_3 &= 0. \end{aligned}$$

Auflösung dieser Gleichungssysteme ergibt:

$$X_x : X_y : X_z = \gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3.$$

Es läßt sich ohne komplizierte Ausrechnung dieses Resultat auch folgendermaßen verständlich machen. Nehmen wir die Seitenflächen so an, daß sie je einer der Koordinatenachsen parallel gehen, so werden die Gleichungen III zu

$$\begin{aligned} \gamma_2 \alpha_2 + \gamma_3 \alpha_3 &= 0, \text{ somit } \alpha_2 = k \gamma_3, \alpha_3 = -k \gamma_2 \\ \gamma_1 \alpha'_1 + \gamma_3 \alpha'_3 &= 0, \text{ somit } \alpha'_1 = k \gamma_3, \alpha'_3 = k \gamma_1, \end{aligned}$$

wobei k Proportionalitätsfaktoren sind.

³⁾ Es ist also der Einfachheit halber hier wie im folgenden und wie schon Seite 280 der griechische Buchstabe nicht für den Winkel, sondern den Kosinus des Winkels gewählt worden.

II wird dann zu

$$X_y k\gamma_3 = X_z k\gamma_2 \text{ usw.}$$

$$X_x k\gamma_3 = X_z k\gamma_1 \text{ usw.,}$$

woraus folgt:

$$\frac{X_y}{X_x} = \frac{\gamma_2}{\gamma_3}, \quad \frac{X_x}{X_z} = \frac{\gamma_1}{\gamma_3}.$$

oder allgemein, wie oben $X_x : X_y : X_z = \gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3$.

Setzt man nun statt X_x, X_y, X_z in die Gleichung für P_{γ_1} die Werte $K\gamma_1, K\gamma_2, K\gamma_3$ ein, so ergibt sich K zu P_{γ_1} .

Man erhält somit als Resultat aller dieser Überlegungen:

$$X_x = P\gamma_1^2 \quad X_y = Y_x = P\gamma_1\gamma_2$$

$$Y_y = P\gamma_2^2 \quad X_z = Z_x = P\gamma_1\gamma_3$$

$$Z_z = P\gamma_3^2 \quad Y_z = Z_y = P\gamma_2\gamma_3.$$

Jetzt lassen sich die Gleichungen für die Deformationskomponenten einfach schreiben zu:

$$x_x = -P[s_{11}\gamma_1^2 + s_{12}\gamma_2^2 + s_{13}\gamma_3^2 + s_{14}\gamma_2\gamma_3 + s_{15}\gamma_1\gamma_3 + s_{16}\gamma_1\gamma_2]$$

:

$$: \dots \dots \dots$$

:

$$y_x = -P[s_{16}\gamma_1^2 + s_{26}\gamma_2^2 + s_{36}\gamma_3^2 + s_{46}\gamma_2\gamma_3 + s_{56}\gamma_1\gamma_3 + s_{66}\gamma_1\gamma_2].$$

Dadurch sind die Deformationsgrößen mit der spannenden Kraft in eindeutige Beziehung gebracht.

Besonders interessieren wird uns vom kristallographischem Standpunkt aus die Abhängigkeit der Dehnungskoeffizienten oder der Dehnungsmoduln von der Stäbchenrichtung. Denn wenn wir die einseitigem Zug oder Druck auszusetzenden Stäbchen in verschiedener Richtung aus einem Kristall ausschneiden, so resultieren, der Anisotropie entsprechend, im allgemeinen verschiedene Koeffizienten.

Nun können wir nach der Gleichung auf Seite 280 die lineare Dilatation (Δ) in irgendeiner Richtung ausrechnen, wenn diese Richtung durch ihre Richtungskosinuswerte bestimmt ist und die Deformationsgrößen bekannt sind. Die Stäbchenlängsrichtung entspricht in unserem Falle der Normalenrichtung auf der Grundfläche und Krafterrichtung. Wir erhalten somit

$$\Delta = x_x\gamma_1^2 + y_y\gamma_2^2 + z_z\gamma_3^2 + y_z\gamma_2\gamma_3 + z_x\gamma_3\gamma_1 + x_y\gamma_1\gamma_2.$$

Für den Druck $P = 1$ pro Flächeneinheit ist Δ gerade gleich dem früher eingeführten (Seite 277) Dehnungskoeffizienten α .

Ersetzt man die Deformationskomponenten durch die vorhin abgeleiteten Größen, so erhält man α in Abhängigkeit von der Stäbchenrichtung $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$. Die resultierende Gleichung ist auch geometrisch zu interpretieren. Tragen wir von einem gemeinsamen Nullpunkt aus in jeder Richtung die Größe des Dehnungskoeffizienten für diese Stäbchenrichtung als Strecke ab, so liegen die Endpunkte der Strecken auf einer geschlossenen Oberfläche, die durch die neue Gleichung in Polarkoordinaten dargestellt wird. Die durch Einsetzen des Gleichungssystems in die Gleichung erhaltene Funktion lautet nach Zusammenfassen gleicher Glieder:

$$\begin{aligned} \alpha = & s_{11}\gamma_1^4 + 2s_{12}\gamma_1^2\gamma_2^2 + 2s_{13}\gamma_1^2\gamma_3^2 + 2s_{14}\gamma_1^2\gamma_2\gamma_3 + 2s_{15}\gamma_1^2\gamma_3\gamma_1 + 2s_{16}\gamma_1^2\gamma_1\gamma_2 \\ & + s_{22}\gamma_2^4 + 2s_{23}\gamma_2^2\gamma_3^2 + 2s_{24}\gamma_2^2\gamma_2\gamma_3 + 2s_{25}\gamma_2^2\gamma_3\gamma_1 + 2s_{26}\gamma_2^2\gamma_1\gamma_2 \\ & + s_{33}\gamma_3^4 + 2s_{34}\gamma_3^2\gamma_2\gamma_3 + 2s_{35}\gamma_3^2\gamma_3\gamma_1 + 2s_{36}\gamma_3^2\gamma_1\gamma_2 \\ & + s_{44}\gamma_2^2\gamma_3^2 + 2s_{45}\gamma_3^2\gamma_1\gamma_2 + 2s_{46}\gamma_2^2\gamma_1\gamma_3 \\ & + s_{55}\gamma_3^2\gamma_1^2 + 2s_{56}\gamma_1^2\gamma_2\gamma_3 \\ & + s_{66}\gamma_1^2\gamma_2^2. \end{aligned}$$

Dabei sind der Übersicht wegen die Produkte der Richtungskosinus zu quadratischen Gliedern zusammengezogen worden.

Wie schon die Gleichung zeigt, ist die Oberfläche des Dehnungskoeffizienten eine komplizierte Figur. Aber auch sie muß in Kristallen mit Symmetrieeigenschaften den Deckoperationen gemäß gebaut sein. Das ist, wie wir sofort zeigen werden, nur dann möglich, wenn sich jeweiligen die Gleichung durch Ausfall von Konstanten s_{hk} vereinfacht. Wir wollen also die Funktion auf die einzelnen Kristallklassen spezialisieren. Zunächst ist ersichtlich, daß die Oberfläche von zentrosymmetrischem Charakter ist. Sind für eine Richtung die Kosinuswerte $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, so lauten sie für die Gegenrichtung $-\gamma_1, -\gamma_2, -\gamma_3$. Nun sind alle Glieder mit $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ zusammengenommen vom 4. Grade. Also ist die Gleichung für lauter negative Werte von $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ invariant. Diese Zentrosymmetrie muß natürlich vorhanden sein, da wir bei Dehnungen und Verkürzungen nicht zwischen Richtung und Gegenrichtung unterscheiden können. Damit ist aber zugleich gesagt, daß wir von den 32 Kristallklassen durch Dehnungsversuche höchstens die 11, Seite 72 erwähnten Gruppen unterscheiden können. Für sie allein ist die Spezialisierung im einzelnen vorzunehmen.

1. Triklone Gruppe. Außer der Zentrosymmetrie, die in der Gleichung schon steckt, ist keine Symmetriebedingung vorhanden. Alle 21 Konstanten s_{hk} werden, da kein ausgezeichnetes Koordinatensystem bekannt ist, bei der Bestimmung in Frage kommen.

2. Monokline Gruppe. Wir legen der Symmetrie gemäß die Koordinatenachse y in die Richtung der Digyre (kristallographische b -Achse). Dann muß die Oberfläche der Dehnungskoeffizienten um y digyrisch, links und rechts von (010) spiegelbildlich gebaut sein. Das heißt, es müssen die gleichen α -Werte resultieren, wenn wir γ_2 mit $-\gamma_2$, oder anderseits γ_1 mit $-\gamma_1$ und gleichzeitig γ_3 mit $-\gamma_3$ vertauschen. Wir brauchen nur die erste Bedingung nachzuprüfen, die zweite ist dann infolge der Zentrosymmetrie von selbst erfüllt. Man sieht sofort, daß α bei dieser Substitution nur dann unverändert bleibt, wenn alle Glieder, die γ_2 in ungerader Potenz enthalten, verschwinden. Das ergibt

$$s_{14} = s_{24} = s_{34} = s_{45} = s_{16} = s_{26} = s_{36} = s_{56} = 0.$$

Dadurch vereinfacht sich natürlich die Gleichung wesentlich, es bleiben 13 Konstanten.

3. Rhombische Gruppe. Jetzt muß die Oberfläche der Dehnungskoeffizienten drei Spiegelebenen und drei Digyren besitzen. Legen wir die Koordinatenachsen in die Richtung der kristallographischen Achsen, so muß also beispielsweise zu den Bedingungen der monoklinen Gruppe noch hinzukommen: Invarianz bei Substitution von γ_1 durch $-\gamma_1$. Daraus ergeben sich zwangsläufig die weiteren Deckoperationen. Alle Glieder mit γ_1 in ungerader Potenz müssen ebenfalls verschwinden. Wie man sieht, werden noch

$$s_{15} = s_{25} = s_{35} = s_{46} = 0.$$

Die Gleichung besitzt jetzt die einfache Gestalt:

$$\alpha = s_{11} \gamma_1^4 + s_{22} \gamma_2^4 + s_{33} \gamma_3^4 + (s_{44} + 2 s_{33}) \gamma_2^2 \gamma_3^2 + (s_{55} + 2 s_{31}) \gamma_3^2 \gamma_1^2 + (s_{66} + 2 s_{12}) \gamma_1^2 \gamma_2^2.$$

In Fig. 357 c sind auf einer Pinakoidfläche $\langle 010 \rangle$ für Baryt die reziproken Werte der Dehnungskoeffizienten, daß heißt die Moduln, für verschiedene Stäbchenrichtungen eingetragen. Die Figur entspricht einem Schnitt senkrecht zur b -Achse durch die Figur der Dehnungsmoduln, die sich natürlich sofort aus der der Dehnungskoeffizienten konstruieren läßt und mir ihr gleiche Symmetrie besitzt. Solche Figuren, wie Fig. 357 c, heißen Dehnungselastizitätsfiguren. Auf die Dehnungskoeffizienten bezogen würde die Gleichung der Kurve ($\gamma_3 = 0$) lauten:

$$\alpha = s_{11} \gamma_1^4 + s_{33} \gamma_2^4 + (s_{55} + 2 s_{31}) \gamma_2^2 \gamma_1^2.$$

Daraus ersieht man auch die Bestimmungsmöglichkeit. Das Stäbchen parallel der a-Achse ($\gamma_1 = 1, \gamma_2 = 0$) liefert direkt s_{11} , ein Stäbchen parallel der c-Achse ebenso s_{33} . s_{55} und s_{31} lassen sich durch Torsionsversuche oder wenigstens als Summenglied nach Kenntnis von s_{11} und s_{33} aus Zwischenrichtungen durch Dehnungsversuche festlegen.

3. Pararhomboedrische Gruppe. Zum Symmetriezentrum kommt die Trigyre. Wir wählen die z-Achse unseres Koordinatensystems dazu. Nun müssen wir wissen, welches (auf senkrecht zueinander stehende Nebenachsen bezogen) die Richtungs-

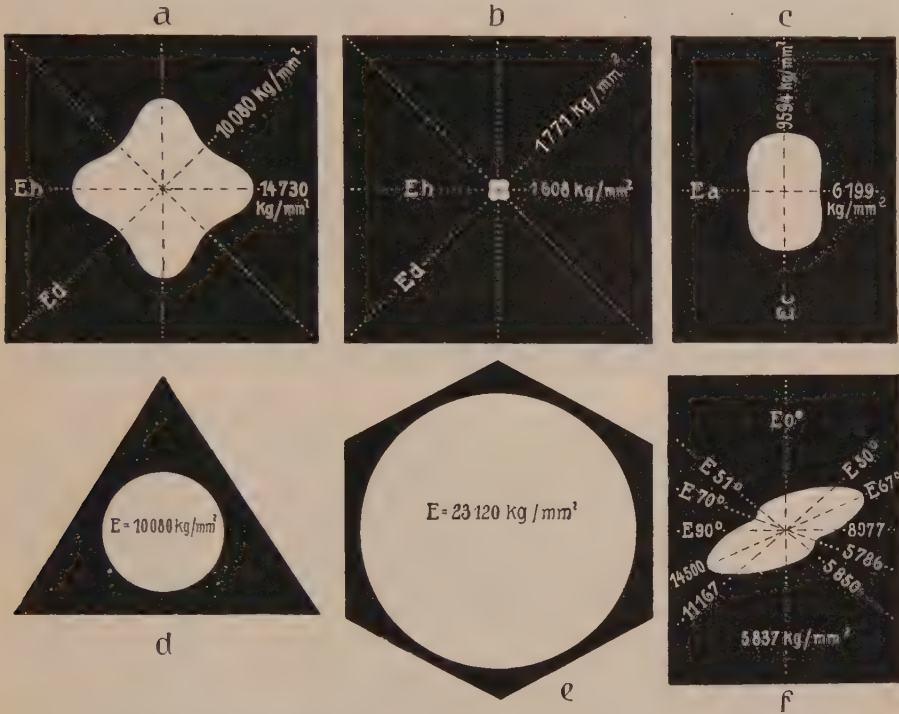


Fig. 357. Elastizitätsfiguren für Dehnungen auf verschiedenen Flächen verschiedener Kristalle.

Die Werte sind in kg/mm^2 den Richtungen eingeschrieben. a) Auf (100) von Fluorit (kubisch, $E_h = \parallel$ Hexaedernormale, $E_a = \parallel$ Rhombendodekaedernormale). b) Auf (100) von Chromalun (kubisch). c) Auf (010) von Baryt (rhombisch, $E_a, E_c = \parallel$ a-, c-Achse). d) Auf (111) von Fluorit. e) Auf (0001) von Beryll. f) Auf (1120) von Calcit (rhomboedrisch holloedrisch).

kosinus $\gamma'_1, \gamma'_2, \gamma'_3$ einer zur Richtung $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ gehörigen, um 120° um die z-Achse gedrehten Richtung sind. Eine einfache Transformation ergibt die Werte

$$\gamma_1 = -\frac{1}{2}\gamma'_1 - \frac{1}{2}\sqrt{3}\gamma'_2; \gamma_2 = +\frac{1}{2}\sqrt{3}\gamma'_1 - \frac{1}{2}\gamma'_2; \gamma_3 = \gamma'_3.$$

Setzt man die neuen Werte ein, so muß gleiches α resultieren. Die etwas umständliche Rechnung, wobei man am besten (da γ_3 unverändert bleibt) alle Glieder mit gleichem γ_3^n zusammenfaßt, ergibt:

$$\begin{aligned} s_{16} &= s_{26} = s_{36} = s_{34} = s_{35} = s_{45} = 0. \\ s_{11} &= s_{22}, s_{14} = -s_{24} = +\frac{1}{2}s_{56}, s_{15} = -s_{25} = -\frac{1}{2}s_{46}, s_{13} = s_{23}, \\ s_{66} &= 2(s_{11} - s_{12}), s_{44} = s_{55}. \end{aligned}$$

Es bleiben somit noch 7 Konstanten und die Gleichung lautet:

$$\alpha = s_{11}(\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + 2\gamma_1^2\gamma_2^2) + s_{33}\gamma_3^4 + (s_{44} + 2s_{13})\gamma_3^2(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + 2s_{14}\gamma_1\gamma_3(3\gamma_1^2 - \gamma_2^2) + 2s_{25}\gamma_1\gamma_3(3\gamma_2^2 - \gamma_1^2).$$

Für Ebenen senkrecht zur Hexagyroide ($\gamma_3 = 0$) wird, da nur ein Glied γ_3 nicht enthält,

$$\alpha = s_{11}(\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + 2\gamma_1^2\gamma_2^2) = s_{11}(1 - \gamma_3^2)^2 = s_{11}.$$

Das bedeutet, daß die Elastizitätsfigur auf der Basisfläche ein Kreis ist, die Dehnungskoeffizienten und -moduln sind für alle Richtungen senkrecht zur c-Achse die gleichen. Die Oberflächenfigur der Dehnungskoeffizienten muß so beschaffen sein, daß der Schnitt senkrecht zu einer Hexagyroide kreisförmig wird.

5. Holorhomboedrische Gruppe. Zu den Symmetrieeigenschaften der pararhomboedrischen Gruppe tritt (010) als Spiegelebene. Die soeben abgeleitete Gleichung für α muß also noch invariant in bezug auf eine Substitution $+\gamma_2$ durch $-\gamma_2$ sein. Ein Glied allein enthält γ_2 in ungerader Potenz, der zugehörige Faktor s_{14} muß also noch Null werden. (6 Konstanten.) Es wird:

$$\alpha = s_{11}(\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + 2\gamma_1^2\gamma_2^2) + s_{33}\gamma_3^4 + (s_{44} + 2s_{13})\gamma_3^2(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + 2s_{25}\gamma_1\gamma_3(3\gamma_2^2 - \gamma_1^2).$$

Fig. 357f. gibt für den in diese Gruppe fallenden Calcit die Elastizitätsfigur (Moduln) auf (1120).

6. Para- und holohehexagonale Gruppe. In der parahexagonalen Gruppe ist zusätzlich zur 4. Gruppe die z- = c-Achse zugleich Digyre. (Hexagyre = Digyre + Trigyre.) Vertauschung von $+\gamma_1, +\gamma_2$ durch $-\gamma_1, -\gamma_2$ muß die Gleichung invariant lassen. In der holohehexagonalen Gruppe ist die gleiche Bedingung zusätzlich zu der von Gruppe 5 vorhanden. Nun sieht man, daß schon bei parahexagonaler Symmetrie $s_{14} = 0$ wird, somit unterscheiden sich beide Gruppen nicht voneinander.

$$\alpha = s_{11}(\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + 2\gamma_1^2\gamma_2^2) + s_{33}\gamma_3^4 + (s_{44} + 2s_{13})\gamma_3^2(\gamma_1^2 + \gamma_2^2).$$

Eigentlich sind 5 Konstanten vorhanden, da s_{13} nur beim Zusammenziehen der Glieder verschwunden ist und also durch Dehnungsversuche überhaupt nicht bestimmt werden kann. Unter Berücksichtigung, daß

$$\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + 2\gamma_1^2\gamma_2^2 = (1 - \gamma_3^2)^2 \text{ ist und } \gamma_1^2 + \gamma_2^2 = (1 - \gamma_3^2),$$

lautet die Gleichung:

$$\alpha = s_{11}(1 - \gamma_3^2)^2 + s_{33}\gamma_3^4 + (s_{44} + 2s_{13})\gamma_3^2(1 - \gamma_3^2).$$

Das heißt: α ist nur von der Neigung zur c-Achse abhängig. Die Hexagyre ist für die Dehnungskoeffizienten eine Achse der Isotropie. Fig. 357e zeigt beispielsweise, daß die Elastizitätsfigur (Moduln) auf (0001) von Beryll ein Kreis ist.

7. Paratetragonale Gruppe. Vierzählige Achse plus Symmetriezentrum ergibt die Symmetrie. Wir legen die z-Achse in die Richtung der Tetragyre. Dann muß, da jede vierzählige Achse zugleich zweizählig ist, die ursprüngliche Gleichung für α invariant werden bei der Substitution $+\gamma_1, +\gamma_2$ durch $-\gamma_1, -\gamma_2$. Das ergibt Nullwerden aller s_{hk} , die mit γ_1 oder γ_2 in ungerader Potenz behaftet sind. Also

$$s_{14} = s_{24} = s_{34} = s_{15} = s_{25} = s_{35} = s_{46} = s_{56} = 0.$$

Die Tetragyre vertauscht γ_1 mit $-\gamma_2$ und gleichzeitig γ_2 mit γ_1 . Damit die übriggebliebenen Glieder bei einer solchen Substitution die gleiche Summe ergeben, müssen wir haben:

$$s_{11} = s_{22}, s_{13} = s_{23}, s_{44} = s_{55}, s_{45} = -s_{36} = 0, s_{16} = -s_{26}.$$

Die Gleichung lautet nun mit 7 Konstanten:

$$\alpha = s_{11}(\gamma_1^4 + \gamma_2^4) + s_{33}\gamma_3^4 + 2s_{12}\gamma_1^2\gamma_2^2 + 2s_{13}\gamma_3^2(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + s_{44}\gamma_3^2(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + 2s_{16}\gamma_1\gamma_2(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) + s_{66}\gamma_1^2\gamma_2^2.$$

Für $\gamma_3 = 0$ wird sie zu:

$$\alpha = s_{11}(\gamma_1^4 + \gamma_2^4) + 2s_{12}\gamma_1^2\gamma_2^2 + 2s_{16}\gamma_1\gamma_2(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) + s_{66}\gamma_1^2\gamma_2^2.$$

Senkrecht zur Tetragyre ist also die Elastizitätsfigur kein Kreis, die Tetragyre ist infolgedessen für die Elastizitätsverhältnisse keine Achse der Isotropie.

8. Holotetragonale Gruppe. Neues Symmetrieelement zur vorigen Gruppe beispielsweise (010) = Spiegelebene. Legt man die x, y, z-Achsen parallel den kristallographischen Achsen, so muß die für die paratetragonale Gruppe abgeleitete Gleichung noch invariant sein beim Ersetzen von γ_2 durch $-\gamma_2$, das heißt, es verschwindet noch s_{16} und es wird:

$$\alpha = s_{11}(\gamma_1^4 + \gamma_2^4) + s_{33}\gamma_3^4 + 2s_{12}\gamma_1^2\gamma_2^2 + 2s_{13}\gamma_3^2(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + s_{44}\gamma_3^2(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + s_{66}\gamma_1^2\gamma_2^2$$

(6 Konstanten.)

9. Parakubische und holokubische Gruppe. Einsetzen zeigt, daß beide kubischen Gruppen sich voneinander nicht unterscheiden. Man muß jetzt noch ohne Änderung des α -Wertes $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ zyklisch vertauschen können (zusätzliche Trigyre).

Das ist nur möglich, wenn $s_{11} = s_{22} = s_{33}, s_{12} = s_{23} = s_{31}, s_{44} = s_{55} = s_{66}$, und alle übrigen shk wie bei der tetragonal holoeidrischen Gruppe Null sind.

Es wird somit:

$$\alpha = s_{11}(\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + \gamma_3^4) + (2s_{12} + s_{44})(\gamma_2^2\gamma_3^2 + \gamma_3^2\gamma_1^2 + \gamma_1^2\gamma_2^2).$$

Senkrecht zu den als Koordinatenachsen gewählten Tetragyren ist kein Kreisschnitt vorhanden, wohl aber sind die Diametralschnitte senkrecht zu den Hexagyroiden Kreise. Die Fig. 357 a, b, d veranschaulichen auf Moduln bezogene Elastizitätsfiguren kubischer Kristalle.

Damit ist die Diskussion der Spezialisierung auf die 32 Kristallklassen durchgeführt. Es lassen sich durch die Symmetrieverhältnisse voneinander nur 9 Gruppen unterscheiden.

Von praktischer Bedeutung für die Mineralbestimmung ist nur eine ganz allgemein mit der Elastizität zusammenhängende Erscheinung bei blättrigen, leicht pinakoidal spaltbaren Mineralien.

Währendem sich die Glimmerarten in dünnen Blättchen als elastisch biegsam erweisen, also nach der Biegung wieder in die Ursprungslage zurückspringen, sind die Chlorite nur gemein biegsam. Sie verharren in der einmal eingenommenen Lage.

5. Das plastische Verhalten der Kristalle

Außer den besprochenen reversiblen Deformationen können wir bei mechanischer Beanspruchung an Körpern, deren Konsistenz die Bezeichnung fest zuläßt, oft noch Deformationen bleibender Art feststellen, ohne daß Bruch erfolgt. Es wird beispielsweise die Grenze völlig reversibler Änderungen schon bei kleiner deformierender Kraft erreicht, und es bleiben Deformationsreste übrig, die nicht mehr rückgängig gemacht werden können, wenn die Beanspruchung aufhört. Der Körper kann sich also ohne Verlust des inneren Zusammenhanges bleibend de-

formieren, er verhält sich plastisch. Man unterscheidet gern zwischen zwei Hauptbegriffen, dem der Zähigkeit und dem der Fluidität.

Zähe¹⁾ sind Körper, die schon bei relativ rasch wirkender Beanspruchung bleibende Deformation erkennen lassen, deren Stoff also in dieser Hinsicht bildsam ist. Eine erhöhte Fluidität, Fließbarkeit, ist den Körpern eigen, die ihre Form bei relativ schwachen, aber andauernden, oder bei sehr starken äußeren Kräften ohne Bruch verändern. Zur Zähigkeit sind die Geschmeidigkeit, Dehnbarkeit oder Duktilität zu rechnen. So lassen sich aus Gold durch Hämmern und Walzen Plättchen herstellen (Blattgold) mit einer Dicke von nur $\text{ca. } 1000 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Platindrähte von $500 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ Dicke sind auf indirektem Wege hergestellt worden.

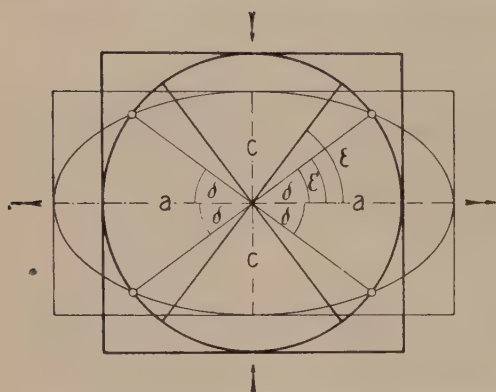


Fig. 358. Homogene Deformation eines Würfels, hervorgerufen durch einen Druck in Richtung [001] und einen gleich starken Zug in Richtung [100], während das dritte Flächenpaar nicht beansprucht wird.

Die Untersuchung der Art und Weise, wie bleibende Deformationen zustande kommen können, ist für den Mineralogen in Rücksicht auf die bei geologischen Faltungsvorgängen erkennbaren Gesteinsdeformationen von besonderem Interesse. Hier können wir zunächst ein Gestein (= Mineralaggregat) als quasiisotropes Material ansehen, so daß vor Besprechung der spezifisch kristallographischen Phaenomene eine kurze Behandlung

bleibender Deformationen homogener, isotroper Substanz am Platze ist. Wir betrachten den Fall, daß wir es mit einer homogenen Deformation im früher erläuterten Sinne zu tun haben, derart, daß jedes herausgeschnitten gedachte Würfelchen in der gleichen Weise deformiert wird, und parallele Geraden auch nach der Beanspruchung ein System paralleler Geraden bilden. Außerdem wollen wir zunächst festsetzen, daß durch die bleibende Deformation das Volumen nicht geändert werde. Aus einem Würfel wird dann ein irgendwie schiefwinkliges Parallelepiped von gleichem Volumen, aus der Kugel ein inhaltsgleiches Ellipsoid, das Deformations- oder Strainellipsoid. Ein einfacher mechanischer Vorgang, der zum gewünschten Resultat führt, ist nach Becker der folgende: Auf einem Würfel wirke senkrecht zu einem

¹⁾ In der beschreibenden Mineralogie nennt man zähe auch jene wirrfaserigen Aggregate von Mineralien, die sich sehr schwierig zerschlagen lassen.

Flächenpaar ein Druck P . Als Zug komme die gleiche Kraft senkrecht zu einem zweiten Flächenpaar zur Geltung, während das dritte Flächenpaar von Beanspruchung frei ist. Dann wird (siehe Fig. 358) aus dem Würfel ein inhaltsgleiches, rechtwinkliges Parallelepiped, aus einer dem Würfel eingeschriebenen Kugel ein Ellipsoid mit der längsten und kürzesten Achse in der Ebene der Zug- und Druckrichtungen. Der Radius der Kugel sei gleich 1, der Zug habe die Dehnung¹⁾ zu a zur Folge, der Druck die Verkürzung zu $c = \frac{1}{a}$. Das Strainellipsoid besitzt

dann die Hauptachsen $a, b = 1, c = \frac{1}{a}$. Während der Beanspruchung haben die Hauptachsen ihre Richtung nicht geändert, größte und kleinste Achsen entsprechen den Zug- und Druckrichtungen. Irgendein Punkt $x y z$ auf der Kugeloberfläche ist in einen Punkt $x' y' z'$ auf der Ellipsoidfläche übergegangen, derart, daß auf die Zug- und Druckrichtung, sowie deren Normale als Koordinatenachsen bezogen

$$x' = ax \quad y' = y \quad z' = \frac{1}{a} z$$

sind. Da die Deformation eine dauernde sein soll, müssen wir uns fragen, ob wir mechanisch den Vorgang so interpretieren können, daß die Irreversibilität verständlich wird. Zu dem Zweck müssen wir das Strainellipsoid etwas näher betrachten. Jedes dreiachsige Ellipsoid (d. h. Ellipsoid mit drei ungleich langen Hauptachsen) besitzt zwei Diametralebenen, die Kreisschnitte sind. In der Hauptschnittebene der größten und kleinsten Achse gibt es nämlich zwei zu den Hauptachsen symmetrisch gelegene Radien, die gleiche Länge haben wie die mittlere Hauptachse b . Die Diametralebenen durch b und diese Radien (sie stehen senkrecht auf der Ebene ac) sind, da zwei senkrecht aufeinander stehende konjugierte Radien gleich groß sind, Kreisschnitte. Der Winkel, den die Kreisschnitte mit a oder c bilden, läßt sich aus a, b, c eindeutig berechnen²⁾. Der Winkel δ , den die Ebene mit der a -Achse bildet (vgl. Fig. 358), ergibt sich zu:

$$\cos \delta = \frac{a}{b} \sqrt{\frac{c^2 - b^2}{c^2 - a^2}} \quad \text{tg } \delta = \sqrt{\frac{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}}{\frac{1}{b^2} - \frac{1}{c^2}}}$$

¹⁾ Ist die Dilatation gleich der Verkürzung, so ist $a = 1 + x_x, c = 1 - x_x$.
 Letzter Wert wird für kleine Deformationen $c = \frac{1 - x_x^2}{1 + x_x}$ oder, da dann x_x^2 vernachlässigt werden kann, $= \frac{1}{1 + x_x} = \frac{1}{a}$.

²⁾ Siehe darüber in „Kristalloptik“.

Die Werte für a , b , c (der obigen Deformation gemäß) eingesetzt, resultiert

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{a}.$$

Da in unserm Falle die b -Achse unveränderte Länge ($= 1$) besitzt, stellen die Kreisschnittebenen Flächen dar, die bei der Deformation scheinbar in sich unverändert blieben. Die Richtungen innerhalb dieser Flächen haben weder Dilatationen noch Verkürzungen erlitten. Nun hat die Betrachtung reversibler Deformationen gezeigt, daß wir den Strain in Komponenten zerlegen können, die wie X_x , Y_y , Z_z als Normalspannungen, wie X_y , Z_x , Y_z als Tangential- oder Scherspannungen bezeichnet werden dürfen. Die letzteren sind ein Maß für die Veränderungen der Winkel, die zwei Richtungen vor und nach der Deformation miteinander bilden. Als Ebenen maximalen tangentialen Strains könnte man offenbar die Ebenen bezeichnen, welche die größte Winkeländerung bei der Deformation erlitten haben. Die Natur der Beanspruchung läßt sofort erkennen, daß diese Ebenen senkrecht zur Hauptschnittebene ac stehen müssen, so daß die Winkel, die sie vor und nach der Deformation miteinander bilden, in dieser Ebene zu messen sind. Die Frage wird daher zu der: welcher Radius in der Ebene ac ändert bei der Deformation seine Richtung am stärksten? Der Winkel, den vor der Deformation in dieser Ebene eine Richtung mit der a -Achse bildet, sei $= \varepsilon$ (Fig. 358).

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{z}{x}.$$

Nach der Deformation ist der Winkel ε' gegeben durch

$$\operatorname{tg} \varepsilon' = \frac{z'}{x'} = \frac{\frac{1}{a}z}{\frac{1}{a^2}x} = \frac{1}{a^2} \operatorname{tg} \varepsilon.$$

Es wird daher

$$\operatorname{tg}(\varepsilon - \varepsilon') = \frac{\operatorname{tg} \varepsilon (a^2 - 1)}{a^2 + \operatorname{tg}^2 \varepsilon}.$$

Der Wert erreicht ein Maximum, wenn $\operatorname{tg} \varepsilon = \pm a$, d. h. $\operatorname{tg} \varepsilon' = \pm \frac{1}{a}$ ist. Das letztere entspricht aber, wie wir oben sahen, gerade den Lagen der Kreisschnittebenen. Somit ergeben sich für den betrachteten Vorgang folgende Sätze:

Die Kreisschnittebenen des Strainellipsoides sind die Ebenen maximalen tangentialen Strains. Sie haben vor der Deformation mit der festbleibenden a -Achsenrichtung den gleichen Winkel gebildet, den sie nach der Deformation mit der c -Achse bilden ($\operatorname{tg} \varepsilon = \cotg \varepsilon'$). Denken wir uns den Vorgang durch langsames Einsetzen der Druck- und Zug-

kräfte bis zu ihrem Endbetrag abgespielt. Dann werden bei der stetigen Deformation von der Kugel bis zum Ellipsoid mit a und c als den zwei extremen Hauptachsen immer neue Ebenen zu Ebenen maximalen tangentialen Strains, entsprechend den sukzessive sich ändernden a -Werten von 1 bis a . Die anfänglich derart wirksamen Ebenen standen unter nahezu 45° zur a -Achsenrichtung ($a \sim 1$, $\text{tg } \varepsilon' = \frac{1}{\sim 1}$).

Die Ebenen maximalen tangentialen Strains sind aber als Kreisschnittebenen zugleich Ebenen, die im Endstadium gegenüber dem Anfangsstadium in sich selbst undeformiert erscheinen. Auch alle den Kreisschnittebenen parallelen Ebenen sind nach wie vor Kreise, deren Abstände voneinander nicht geändert wurden. Das gestattet uns, das Deformationsellipsoid in eine neue Beziehung zur ursprünglichen Kugel zu bringen. Denken wir uns eine diametrale Kreisschnittebene fest und alle ihr parallelen Ebenen um Beträge parallel verschoben, die proportional der Entfernung von dieser Kreisschnittebene sind, so läßt sich das gleiche Deformationsellipsoid konstruieren (Fig. 359). Das wäre der Vorgang einer einfachen Schiebung oder Scherung mit den Kreisschnittebenen als Gleitflächen. Es läßt sich somit die durch senkrecht aufeinander stehenden Druck und Zug erzeugte Deformation der Kugel vom Radius 1 zum Ellipsoid mit den Hauptachsen a , 1 , $\frac{1}{a}$ ersetzen durch eine einfache Scherung oder Schiebung in einer Richtung δ zum Zug, derart, daß $\text{tg } \delta = \frac{1}{a}$ ist und die Ebenen maximalen tangentialen Strains als Gleit- oder Scherflächen fungieren.

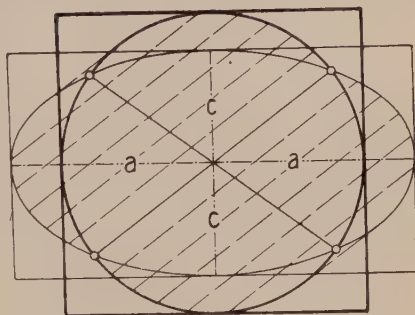


Fig. 359. Homogene Deformation wie in Fig. 358, jedoch gedeutet als einfache Gleitung (oder Scherung) mit der einen Kreisschnittebene als Gleitfläche.

Wir wollen diese einfache Scherung oder Schiebung nun für sich betrachten. In Fig. 360 wirkt die scherende Kraft in der Pfeilrichtung. Diese Richtung ist zugleich die Gleitrichtung η_1 . Aus der kräftig gezeichneten Halbkugel mit dem Radius 1 wird ein Halbellipsoid. Die Grundfläche ist völlig undeformiert geblieben, sie entspricht tatsächlich einem Kreisschnitt des Deformationsellipsoides, dem sogenannten ersten Kreisschnitt k_1 . Die Ebene senkrecht zum ersten Kreisschnitt und parallel η_1 (also die Zeichnungsebene von Fig. 360) heißt Ebene der Schiebung. Sie enthält a und c , die extremen Hauptachsen des Ellip-

soides, wobei, da das Volumen nicht geändert wurde, wieder $c = \frac{1}{a}$ (Volumen der Kugel $= \frac{4}{3} \pi \cdot 1^3$, Volumen des Ellipsoides $= \frac{4}{3} \pi abc = \frac{4}{3} \pi \frac{a}{a} \cdot 1$). Die Schiebung wird ihrer Größe nach völlig charakterisiert durch den Scherungswinkel w . Das ist der Winkel, den die ursprünglich auf der Gleitfläche senkrecht stehende Gerade während der Schiebung durchlaufen hat. Er wird auch gemessen durch den Betrag der Verschiebung, den ein Punkt in der Entfernung 1 in der Gleitrichtung erfahren hat. Diesen Betrag bezeichnet man als die Größe der

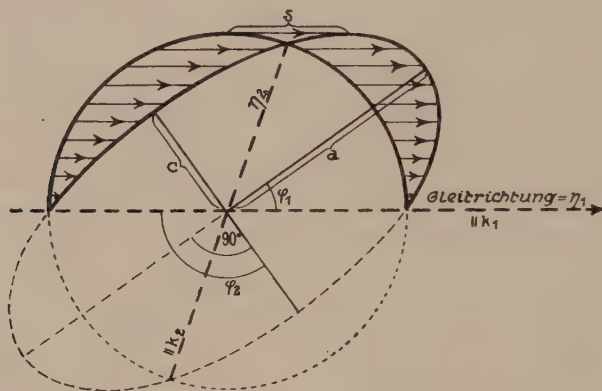


Fig. 360. Die einfache Schiebung als homogene Deformation.

Verschiebung s . Es ist $\tan w = s$. Analytisch geometrisch läßt sich die einfache Schiebung, bezogen auf die Gleitrichtung als ξ -Achse, eine in der Gleitebene senkrecht dazu stehende Gerade als η -Achse, und die Normale zur Gleitfläche als ζ -Achse, wie folgt charakterisieren:

$$\xi' = \xi + s\zeta, \quad \eta' = \eta, \quad \zeta' = \zeta.$$

Die Gleichung des Ellipsoides ist

$$(\xi' - s\zeta')^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 = 1.$$

Durch Drehung des Achsenkreuzes um den Winkel $\varphi_1 = \delta$, dessen Tangente nach Seite 292 gleich ist $\frac{1}{a}$, erhalten wir die Ellipsoidgleichung, bezogen auf die drei Hauptachsen. Die Transformationsgleichungen lauten

$$\xi' = x' \cos \varphi_1 - z' \sin \varphi_1$$

$$\eta' = y'$$

$$\zeta' = x' \sin \varphi_1 + z' \cos \varphi_1.$$

Die transformierte Gleichung muß identisch sein mit

$$\frac{x'^2}{a^2} + y'^2 + z'^2 a^2 = 1.$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich beim Ausrechnen

$$s = \frac{2}{\operatorname{tg} 2\varphi_1} = \cotg \varphi_1 - \operatorname{tg} \varphi_1 = \cotg \delta - \operatorname{tg} \delta = a - \frac{1}{a} = a - c.$$

Während bei dem als einfache Schiebung aufgefaßten Vorgang die erste Kreisschnittebene und die Gleitrichtung ihre Lage unverändert beibehalten haben, wurden alle anderen Ebenen senkrecht zur Schiebungsebene und alle anderen Richtungen in der Schiebungsebene gedreht oder gekippt. Für irgendeine Richtung in der Ebene der Schiebung erhalten wir die Größe der Kippung aus folgendem Ansatz:

ε = Winkel der Geraden mit der Gleitrichtung vor der Schiebung,
 ε' = Winkel der Geraden mit der Gleitrichtung nach der Schiebung,

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\zeta}{s} \quad \operatorname{tg} \varepsilon' = \frac{\zeta'}{\zeta'} = \frac{\zeta}{\zeta + s\zeta} = \frac{\operatorname{tg} \varepsilon}{1 + s \operatorname{tg} \varepsilon}$$

oder

$$\operatorname{tg} (\varepsilon - \varepsilon') = \frac{\operatorname{tg} \varepsilon - \operatorname{tg} \varepsilon'}{1 + \operatorname{tg} \varepsilon \operatorname{tg} \varepsilon'} = \frac{s \operatorname{tg}^2 \varepsilon}{1 + s \operatorname{tg} \varepsilon + \operatorname{tg}^2 \varepsilon}.$$

Wieder läßt sich bestimmen, für welche Richtung die Winkeländerung ein Maximum ist. Das Maximum der Drehung kommt der Richtung zu, deren $\operatorname{tg} \varepsilon = -\frac{2}{s}$, deren $\operatorname{tg} \varepsilon' = \frac{2}{s}$ ist. Der Drehwinkel wird bestimmt durch $\operatorname{tg} (\varepsilon - \varepsilon') = \frac{4s}{4 - s^2}$.

Nun ist nach obigem

$$\frac{2}{s} = \frac{2a}{a^2 - 1} = \operatorname{tg} 2\varphi_1 = \operatorname{tg} \varepsilon'.$$

Das heißt, von allen Richtungen hat diejenige die größte Winkeländerung erlitten, die in bezug auf die a -Achse symmetrisch zur Gleitrichtung ist. Das ist aber die Schnittlinie η_2 der zweiten Kreisschnittebene k_2 mit der Ebene der Schiebung. Da dafür $\operatorname{tg} \varepsilon = -\operatorname{tg} \varepsilon'$ ist, halbiert die Gleitrichtung den Winkel, den die undeformiert gedachte Gegenrichtung mit der deformierten Richtung einschließt. Alte Gegenrichtung und neue Richtung η_2 stehen spiegelbildlich zueinander in bezug auf die Gleitebene oder digyrisch in bezug auf Gleitrichtung. Gleichzeitig ergibt sich, daß von allen Ebenen senkrecht zur Schiebungsebene die zweite Kreisschnittebene die größte Kippung erfahren hat. Die Kippung ist (weil die erste Kreisschnittebene ihre Lage beibehielt) doppelt so groß wie die Drehung im Falle der Druck- und Zugbeanspruchung.

Wir sehen also, daß die Deformation der Kugel zu einem inhaltsgleichen Ellipsoid auf dem Wege einer genau bestimmbar Schiebung zustande kommen kann, wobei die eine Ebene maximalen tangentialen Strains als Scher- oder Gleitfläche fungiert. Wenn die bleibend defor-

mierten Substanzen ihre Deformation durch derartiges inneres Fließen erlangen, so werden die Scherflächen eine große Rolle spielen, und da mag es nicht unnütz sein, darauf hinzuweisen, daß wir jede beliebige Deformation durch Kombination der betrachteten Vorgänge mit einer allseitigen Dilatation oder Kompression darstellen können. Denken wir uns durch einen ersten Vorgang aus der Kugel das Ellipsoid mit den Achsen a , 1 , $\frac{1}{a}$ gebildet, durch einen zweiten Vorgang mit nur unverändert bleibender a -Achse das Ellipsoid a , k , $\frac{1}{ak}$, das wir uns noch allseitig gleichmäßig komprimiert oder dilatiert vorstellen können, so läßt sich ein beliebiges Achsenverhältnis erreichen. Eventuell ist noch eine Rotation nötig, doch haben uns bereits die betrachteten Vorgänge einmal Drehung beider Kreisschnittebenen, das zweite Mal Drehung der Hauptachsen a und c demonstriert.

Zugleich hat der kurze Hinweis, wie durch verschiedenartige mechanische Beanspruchung gleiche Gesamtdeformation erlangt werden kann, dargetan, daß aus dem Strainellipsoid nicht eindeutig auf das System der wirksamen Stresse geschlossen werden kann, ein Umstand, den besonders der Tektoniker zu beachten hat.

An dieser Stelle interessiert uns aber vor allem das Verhalten der Einzelkristalle, die bleibende Deformationen erfahren. Und da zeigt es sich, daß tatsächlich die Gestaltsänderungen in erster Linie durch Gleitungen zustande kommen. Da jedoch den Kristallen eine bestimmte Struktur eigen ist, werden nicht beliebige, von der äußeren Beanspruchung abhängige Ebenen zu Gleitflächen. Die Festigkeitsverhältnisse zeichnen bestimmte Ebenenrichtungen in dieser Hinsicht aus, und nach ihnen finden, bis zu einem gewissen Grad unabhängig von der Richtung der angreifenden Kräfte, die Abschiebungen statt. Der Kristall wirkt gewissermaßen auf das Kräftesystem als Transformator, er leitet die Deformation in die Bahnen, die eine beste Anpassung ermöglichen. Die zwei spezifisch kristallographisch sich auswirkenden, bleibenden Deformationen sind die Druckzwillingsbildung und die mechanische Kristalltranslation.

a) Die Bildung von Zwillingen durch Druck Einfache Kristallschiebungen

In manchen Kristallen erzeugt Druck Zwillingsbildungen. Am Beispiel des Kalkspates seien die zwei wichtigsten Methoden zur Erlangung derartiger interessanter Deformationen beschrieben.

1. Spannt man ein Kalkspatspaltungsrhomboeder ($10\bar{1}1$) zwischen zwei Ecken, an denen Pol- und Äquatorialkanten zusammenstoßen, in

eine Presse, so findet eine Verschiebung der dem Druck ausgesetzten Seiten statt, bis diese zur Mittelpartie eine Zwillingstellung nach $(01\bar{1}2)$ einnehmen (*Reusch, Mügge*) (Fig. 361).

2. Legt man ein nach einer Polkante verlängertes Kalkspat-rhomboeder $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ mit dieser Kante auf einen Tisch und drückt mit einem Messer auf die parallele gegenüberliegende Polkante, so dringt die Klinge in den Kristall ein unter Wegschieben des einen Teiles in Zwillingstellung nach $(01\bar{1}2)$. Der Keilwinkel der Klinge spielt keine Rolle (*Baumhauer*) (Fig. 362).

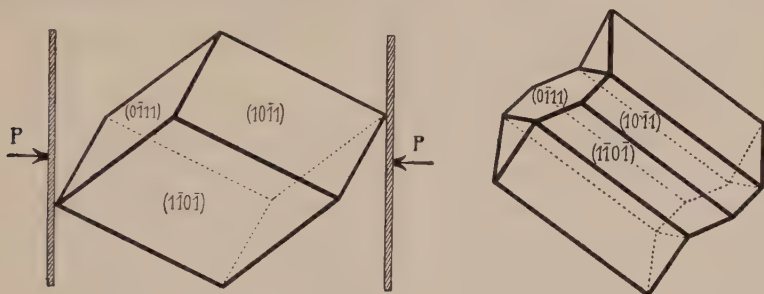


Fig. 361. Erzeugung von Calcitzwillingen durch Pressung.

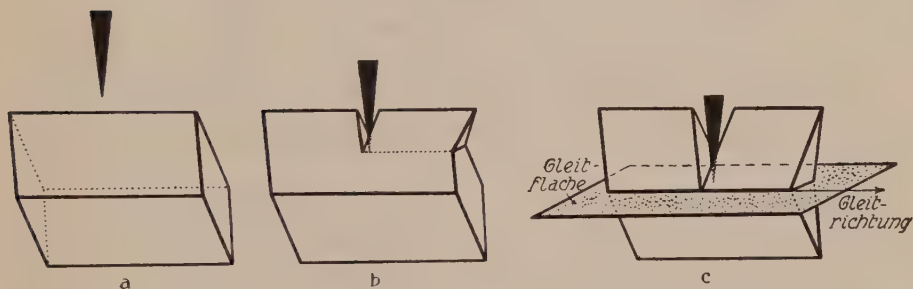


Fig. 362. Erzeugung von Zwillingen am Calcit durch Druck.

Der Versuch 2 läßt phaenomenologisch den Vorgang am besten verstehen (*Liebisch*).

Alle Punkte des in Zwillingstellung zur Horizontalebene gelangten Teilindividuums erscheinen in Richtung der langen Polkante um einen Betrag verschoben, der proportional der Entfernung von der Horizontalebene (ZwillingsEbene) ist.

Das aber ist das Charakteristikum einer einfachen Schiebung im soeben erläuterten Sinn, und der zunächst so fremdartig anmutende Vorgang einer Zwillingsbildung durch Druck stellt sich als die einfachste Art der Erlangung einer bleibenden Deformation dar ohne Änderung des Volumens und der Art und Homogenität des deformierten Teiles. In der Tat ist ja schon bei der Besprechung dieses Vorgangs darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Schnittlinie (η_2) der zweiten

Kreisschnittebene mit der Ebene der Schiebung symmetrisch zu der Gegenrichtung im undeformierten Kristallteil steht. Die Symmetrie kann so gedeutet werden, daß die Gleitebene Zwillingssebene, oder die Gleitrichtung Zwillingsachse ist. Während für ein qualitätloses η_2 allein beide Deutungen gleichberechtigt sind, wird im allgemeinen bei Betrachtung des ganzen Kristalles nur die eine oder die andere Deutung den Sachverhalt richtig darstellen.

Währenddem der Vorgang als solcher vollständig durch die Fig. 360 auf Seite 294 wiedergegeben wird, so daß auch die gleichen Bezeichnungen angewandt werden, ergibt sich das spezifisch Kristallographische durch folgende Erfahrungssätze.

Als Gleitfläche oder Gleitrichtung oder beides sind, unabhängig von der speziellen Beanspruchung, Elemente wirksam, denen im System der Wachstumsformen einfache rationale Indizes zukommen. Jede schiebungsfähige Kristallart besitzt also kristallonomisch bestimmte, einfache Ebenen oder Richtungen, nach denen die Druckzwillingsbildung erfolgt. Es wird auch ein durch Wachstumsflächen begrenztes Polyeder durch die einfache Schiebung wiederum in ein Polyeder übergeführt, dessen Begrenzungselemente dem Rationalitätsgesetz gehorchen.

Unterscheidet man zwischen einfachen Schiebungen erster Art mit der rationalen Gleitfläche als Zwillingssebene und Schiebungen zweiter Art mit der rationalen Gleitrichtung als Zwillingsachse, so lassen sich noch nachstehende spezielle Gesetzmäßigkeiten feststellen (*Mügge*).

1. Schiebungen erster Art: Ein Parallelepiped mit zwei rationalen Richtungen in der rationalen Gleitfläche als Basiskanten und der zu η_2 werdenden Gegenrichtung als dritter Kante wird in ein bezüglich der Gleitfläche spiegelbildlich stehendes Parallelepiped übergeführt (siehe Seite 295). Hat eine Fläche vor der Deformation, bezogen auf die Kanten des ersten Parallelepipeds, die Indizes ($h'k'l'$), so erhält sie nach der Deformation, bezogen auf die Kanten des zweiten Parallelepipeds, die Indizes ($h'k'l'$). Alle rationalen Flächen werden somit dann und nur dann zu rationalen Flächen, wenn η_2 im deformierten Kristall und demgemäß auch die zu η_2 werdende Richtung im nicht deformierten Kristall rational sind. Erfahrungsgemäß trifft dies zu. Es sind somit K_1 und η_2 kristallonomische Elemente.

Bezogen auf die gewöhnliche Aufstellung der Kristallart, aber auf verschiedene Orientierung des Achsenkreuzes im deformierten und nicht deformierten Teil, habe die beiden Teilen gemeinsame Fläche K_1 die Indizes (hkl), η_2 und die dazu werdende Gegenrichtung die Indizes [uvw]. Durch Transformation (siehe Seite 114) läßt sich, den oben skizzierten Gedankengang weiterführend, sofort berechnen, welches die Indizes ($b_2k_2l_2$) einer Fläche nach der Deformation sind, wenn ($h_1k_1l_1$) die Indizes vor der Deformation waren. Es gelten die Beziehungen:

$$\begin{aligned}
 h_2 : k_2 : l_2 &= h_1 (uh + vk + wl) - 2h (uh_1 + vk_1 + wl_1) \\
 &: k_1 (uh + vk + wl) - 2k (uh_1 + vk_1 + wl_1) \\
 &: l_1 (uh + vk + wl) - 2l (uh_1 + vk_1 + wl_1).
 \end{aligned}$$

Man ersieht daraus, daß, auf die gewöhnliche Aufstellung bezogen, die Flächen ihre Indizes im allgemein ändern. Die Glieder rechts bleiben $h_1 k_1 l_1$ nur dann proportional, wenn die Subtraktionsglieder Null werden, d. h. wenn $uh_1 + vk_1 + wl_1 = 0$. Nach Seite 93 bedeutet dies, $(h_1 k_1 l_1)$ liegt in der Zone $[uvw]$. Man bezeichnet diese als Grundzone und hat den Satz: Bei Schiebungen erster Art ändern Flächen der Grundzone und nur solche Flächen ihre Indizes nicht. Eine einfache Schiebung erster Art charakterisiert man durch Angabe der Indizes von K_1 und γ_2 . Man kann auch (siehe Seite 294) a , c , s des Deformationsellipsoides sowie Winkel φ_1 und φ_2 von a und c mit γ_1 angeben. So sind z. B. für Kalkspat (Calcit) diese Größen:

$$a = 1,406 \quad c = \frac{1}{a} = 0,712 \quad \varphi_1 = 35^\circ 26' \quad \varphi_2 = 125^\circ 26'.$$

2. Schiebungen zweiter Art. Die Stellung des deformierten Teiles erscheint um γ_1 als rationale Zwillingsachse um 180° gedreht. Ein Parallelepipet mit zwei der Zone γ_1 angehörigen rationalen Flächen als Seitenflächen und der zweiten Kreisschnittebene als Basisfläche geht in ein zwillingsverwachsenes Parallelepipet über, derart, daß auf die Kanten der Parallelepipede bezogen (hkl) zu $(\bar{h}\bar{k}l)$ wird. Rationale Flächen bleiben nur dann rational, wenn auch die zweite Kreisschnittebene eine rationale Fläche ist. Für Schiebungen zweiter Art sind somit die stets rationalen γ_1 und K_2 die Grundelemente.

Haben sie in der gewöhnlichen Aufstellung die Symbole $[uvw]$ und (hkl) , so resultieren für die Indizesänderung einer Fläche analoge Bedingungsgleichungen, wie vorhin angegeben.

Treten an einem Kristall Schiebungen sowohl nach K_1 als nach K_2 unter Vertauschung von Grundzone und Gleitrichtung auf, so sagt man, dem Kristall kommen die beiden reziproken Schiebungen zu. Es sind dann alle vier Elemente rational.

Die einfachen Kristallschiebungen gehören vom strukturellen Standpunkt aus zu den interessantesten Deformationen. Während der Schiebung legen die Massenteilchen bei gleichzeitiger Deformation in sich (Drehungen usw.) bestimmte Wege zurück.

Sind die Wege der Schwerpunkte der Massenteilchen (von der Deformation der Teilchen in sich wird abgesehen) geradlinig und proportional der Entfernung von der Gleitfläche, so sagt man, die Schwerpunkte gehören einem schiebungsfähigen Gitter an (Gitterschiebung).

Ein schiebungsfähiges Gitter geht durch die Kristallschiebung in sich selbst über. Betrachten wir die Schiebung erster Art, so muß also nach der Schiebung jeder Gitterpunkt des deformierten Teiles in bezug auf K_1 spiegelbildlich zu einem nicht deformierten Gitterpunkt stehen. Das ist (*Wallerant*) nur dann möglich, wenn sich vor der Schiebung im Elementargitter je zwei Gitterpunkte durch eine zur Grundzone $[uvw]$ parallele Gerade verbinden lassen und jede dieser Strecken durch die Gleitfläche (hkl) (spätere

Zwillingsebene) halbiert wird. Analytisch drücken sich, wenn $[mnp]$ und $[m'n'p']$ zwei derartige Gitterpunkte darstellen, diese Bedingungen folgendermaßen aus:

$$(m' - m):(n' - n):(p' - p) = u:v:w$$

$$h(m' + m) + k(n' + n) + l(p' + p) = 0.$$

Die Auflösung dieser Gleichungen nach m, n, p ergibt:

$$m = m' - 2u \frac{hm' + kn' + lp'}{hu + kv + lw}$$

$$n = n' - 2v \frac{hm' + kn' + lp'}{hu + kv + lw}$$

$$p = p' - 2w \frac{hm' + kn' + lp'}{hu + kv + lw}.$$

m, n, p, m', n', p' müssen als Gitterpunkte ein und desselben einfach primitiven Elementargitters, mit dem Nullpunkt in einem Eckpunkt, immer ganze Zahlen sein. Da sie im übrigen unendlichfach variabel sind und u, v, w relativ prim erscheinen, ergibt sich als notwendige Bedingung

$$hu + kv + lw = \pm 1 \text{ oder } \pm 2.$$

Ist diese Bedingung zwischen den Indizes der Gleitfläche und Grundzone erfüllt, so ist das Elementargitter schiebungsfähig, sofern es einfach primitiv ist.

Ist das Elementargitter flächenzentriert oder innenzentriert, so enthält es auch Punkte mit Halben als Koordinaten. Wir können nun nach den obigen Gleichungen berechnen, wie h, k, l und u, v, w beschaffen sein müssen, damit zu einem jeden derartigen Punkt auch einer in entsprechender Lage gehört. Bei bekannten Werten der Schiebungselemente ist auf diese Weise überhaupt die Beschaffenheit von schiebungsfähigen Gitterkomplexen auffindbar. Es läßt sich für den speziellen Fall flächenzentrierter und innenzentrierter Elementargitter aber auch ein anderer Weg einschlagen. Man stellt ein für allemal die Transformationsformeln für die neu entstehenden Primitivgitter auf. Darauf bezogen muß dann die Produktschritte der analogen Indizes von K_1 und η_2 wieder ± 1 oder ± 2 sein. Drückt man diese Indizes in den alten Indizes aus, so erhält man die diesbezüglichen Bedingungen.

1. Ist das Elementargitter innenzentriert, so werden:

$$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \rightarrow [100]; [111] \rightarrow [010]; [001] \rightarrow [001];$$

$$(101) \rightarrow (111); (1\bar{1}0) \rightarrow (100); (110) \rightarrow (010); (\bar{1}01) \rightarrow (001).$$

Durch die alten Indizes ausgedrückt, gelten demnach für K_1 und η_2 die Symbole

$$\left(\frac{h-k+l}{2}, \frac{h+k+l}{2}, l \right) \text{ bzw. } \left[\frac{u-v}{2}, \frac{u+v}{2}, \frac{w-u}{2} \right].$$

Daraus findet man im extremsten Falle der Nichtprimitivität der berechneten neuen Indizeswerte als neue Form der Bedingungsgleichung:

$$\frac{h-k+l}{2} \cdot \frac{u-v}{2} + \frac{h+k+l}{2} \cdot \frac{u+v}{2} + l \frac{w-u}{2} = \pm 1 \text{ oder } \pm 2.$$

Ausmultiplizieren ergibt: $hu + kv + lw = \pm 2 \text{ oder } \pm 4.$

Wenn obige Brüche zu ganzen Zahlen werden, ist also auch der Wert 4 möglich. Das ist der Fall, wenn $h + k + l$ gerade ist, bzw. wenn u, v, w ungerade sind.

Nennt man $(hu + kv + lw) = z$, so erhält man allgemein die Sätze:

Ist $z = 1$, so ist das innenzentrierte Elementarparallelepiped stets schiebungsfähig; ist $z = 2$ und die Summe $h + k + l = \text{gerade}$, ebenfalls; ist $z = 2$ und die Summe $h + k + l$ ungerade, so müssen u, v, w ungerade sein; ist $z = 4$, so ist das innenzentrierte Gitter nur schiebungsfähig, wenn die Summe $h + k + l$ gerade und alle Indizes u, v, w ungerade sind.

2. Ist das Elementarparallelepiped basisflächenzentriert, so werden:

$$[110] \rightarrow [100]; [\bar{1}\bar{1}0] \rightarrow [010]; [001] \rightarrow [001];$$

$$(201) \rightarrow (111); (110) \rightarrow (100); (1\bar{1}0) \rightarrow (010); (001) \rightarrow (001);$$

$$\text{also } (hkl) \rightarrow \left(\frac{h+k}{2}, \frac{h-k}{2}, l \right); [uvw] \rightarrow \left[\frac{u+v}{2}, \frac{u-v}{2}, w \right]$$

und man erhält die Sätze:

Ist $z = 1$, so ist das basisflächenzentrierte Elementarparallelepiped stets schiebungsfähig, ist $z = 2$ und die Summe $h + k = \text{gerade}$, ebenfalls; ist $z = 2$ und die Summe $h + k$ ungerade, so müssen u und v ungerade, w gerade sein; mit $z = 4$ ist das basisflächenzentrierte Gitter nur schiebungsfähig, wenn die Summe $h + k$ gerade und w gerade, uv aber ungerade sind.

Analoge Sätze gelten für seitenflächenzentrierte Elementarparallelepipede.

3. Ist das Elementarparallelepiped allseitig flächenzentriert, so werden:

$$[110] \rightarrow [100]; [011] \rightarrow [010]; [101] \rightarrow [001]; [111] \rightarrow [111];$$

$$(11\bar{1}) \rightarrow (100); (\bar{1}11) \rightarrow (010); (1\bar{1}1) \rightarrow (001);$$

$$(hkl) \rightarrow \left(\frac{h+k}{2}, \frac{k+l}{2}, \frac{l+h}{2} \right); [uvw] \rightarrow \left[\frac{u+v-w}{2}, \frac{v+w-u}{2}, \frac{w+u-v}{2} \right].$$

Man erhält die Sätze:

Ist $z = 1$, so ist das allseitig flächenzentrierte Elementarparallelepiped stets schiebungsfähig; ist $z = 2$ und sind alle Indizes hkl ungerade oder die Summe $u + v + w$ gerade, ebenfalls; mit $z = 4$ entsteht nur ein schiebungsfähiges Primitivgitter, wenn alle Indizes hkl ungerade sind und gleichzeitig die Summe $u + v + w$ gerade ist.

Mit diesen Sätzen läßt sich sofort erkennen, ob ein primitives Gitter schiebungsfähig ist, sofern hkl oder uvw auf ein wirklich elementares Gitter bezogen werden.

Die Zahl z gibt an, wievielmals elementar der Inhalt eines Parallelepipedes wird, dessen eine Kante die Grundzone ist, dessen zwei andere Kanten ein elementares Paar in der Gleitfläche bilden. Dieses Parallelepiped, das wir der Einfachheit halber bei gleichzeitiger rationaler Schiebungsrichtung so konstruieren, daß die Schiebungsrichtung eine der zwei in K_1 liegenden Geraden ist, nennen wir Schiebungsparallelepiped, die Zahl z aber Elementarzahl der Schiebung.

In allen denjenigen Kristallklassen, bei denen die Achsenverhältnisse variabel oder gar die Achsenrichtungen beliebig wählbar sind, ist keinerlei Bürgschaft vorhanden, daß das makroskopisch bestimmte Zahlen- und Richtungsverhältnis der Koordinatenachsen strukturell als elementar zu bezeichnen ist. In solchen Fällen hat es daher einen Sinn zu fragen, ob etwa ein dem vorläufig als elementar angesehenen, hypothetischen Gitter übergeordnetes Teilgitter ebenfalls schiebungsfähig ist. Mit anderen Worten, es ist zu untersuchen, ob bei Transformation von K_1 und η_2 auf ein neues, möglicherweise elementares Koordinatenachsensystem sich schiebungsfähige neue Elementar- oder Primitivgitter einstellen.

Sind (hkl) und $[uvw]$, sowie die Atomanordnungen bekannt, so läßt sich nach den Formeln auf Seite 300 sofort bestimmen, ob die Atomschwerpunkte geradlinige Wege zurücklegen können. Die Formeln sind hinreichend bei Vorhandensein eines Symmetriezentrums, anderenfalls müssen eventuell auf die Zwillingsachse als Drehungsachse bezügliche Formeln für Schiebungen 2. Art abgeleitet werden. Bei mehratomigen Verbindungen werden die Verbindungen für alle Atome gleichzeitig nur in Ausnahmefällen erfüllt sein, die geradlinige Bewegung der Atome bei der Schiebung ist ein seltener Vorgang. Hingegen ist es, wie *Johnsen* zeigte, nicht selten, daß Komplexschwerpunkte in schiebungsfähigen Gittern angeordnet sind. Die zwischen den Einzelbestandteilen des Komplexes auftretenden Valenzkräfte sind dann so groß, daß bei der

Schiebung die Komplexe unter Drehung und oft zyklodischer Bewegung der Einzelatome zusammenbleiben.

Manche relativ plastische Kristalle weisen einfache Kristallschiebungen schon bei geringem Druck auf. Kalkspat zum Beispiel ist so leicht erregbar, daß nach dem Schleifen dünner Platten fast stets Zwillingsbildungen wahrnehmbar sind. Meistens handelt es sich nicht um einfache, sondern um polysynthetische Zwillingsbildungen mit geringer Lamellenbreite. Sicherlich sind viele in der Natur vorkommende polysynthetische Bildungen des Calcites nach $(01\bar{1}2)$ durch Druck entstanden. Auch für andere Mineralien ist diese Genesis der Zwillingsbildungen in Einzelfällen nicht unwahrscheinlich.

Weniger plastische Mineralien reagieren erst bei hohem Druck. So konnte *Mügge* bei einigen hundert Atmosphären an Diopsidkristallen, die in Blei eingebettet wurden, Zwillingsbildungen erzeugen.

Johnsen gelang dies auf ähnliche Weise bei $[\text{SO}_4]\text{Li}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Lage der Gleitflächen für einfache Schiebungen erster Art entspricht der Lage von Zwillings Ebenen bei primärer Zwillingsbildung. Sie fällt somit gerne mit Pseudosymmetriefflächen zusammen. Durch innige polysynthetische Druckverzwillingung können daher scheinbar höher symmetrische Sammelindividuen entstehen. Für die später zu besprechenden Modifikationsänderungen pseudohörsymmetrischer Kristallformen ist es daher von Interesse, daß Temperaturerhöhung einfache Schiebungen bei zahlreichen Kristallen begünstigt.

Nachfolgend sind nach den Untersuchungen von *Mügge* und *Johnsen* einige Kristallarten mit ihren Schiebungselementen tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 29).

Tabelle 29. Einfache Schiebungen

Kristallsystem	Kristallart	K_1 oder γ_1	K_2 oder γ_2	s
Triklines System	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. . . {	(0 1 0)	[0 1 0]	} 0,095
		[0 1 0]	(0 1 0)	
	? Albit $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2] \text{AlNa}$ {	(0 1 0)	[0 1 0]	} 0,142
		[0 1 0]	(0 1 0)	
Monoklines System	Bischofit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. .	[1 1 2]	(1 1 1)	0,404
	Leadhillit	(3 1 0)	[1 1 0]	} 0,014
	$[\text{SO}_4]\text{Pb} \cdot [\text{OH}]_2\text{Pb} \cdot 2[\text{CO}_3]\text{Pb}$ {	[1 1 0]	(3 1 0)	
	Titanit $[\text{SiO}_5] \text{CaTi}$	[1 1 1]	(1 6 1)	0,598
	[ClO ₃]K {	(1 0 0)	(0 0 1)	} 0,716
		(0 0 1)	(1 0 0)	
		(1 1 0)	[1 1 0]	} 0,669
		[1 1 0]	(1 1 0)	

Kristallsystem	Kristallart	K_1 oder γ_1	K_2 oder γ_2	s
Rhombisches System	Aragonit $[\text{CO}_3]\text{Ca}$	(1 1 0)	(1 $\bar{3}$ 0)	0,130
	Carnallit $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(1 1 0)	(1 $\bar{3}$ 0)	0,048
	Kalisalpeter $[\text{NO}_3]\text{K}$	(1 1 0)	(1 $\bar{3}$ 0)	0,041
	Anhydrit $[\text{SO}_4]\text{Ca}$	(1 0 1)	(1 $\bar{0}$ 1)	0,228
	Leucit (pseudokubisch), [SiO_4SiO_2]AlK }	(1 1 0)	(1 $\bar{1}$ 0)	—
		(1 0 1)	(1 $\bar{0}$ 1)	—
		(0 1 1)	(0 $\bar{1}$ 1)	—
Rhomboedrisches System	Calcit $[\text{CO}_3]\text{Ca}$	(0 1 $\bar{1}$ 2)	(0 $\bar{1}$ 1 1)	0,694
	Natronsalpeter $[\text{NO}_3]\text{Na}$. .	(0 1 $\bar{1}$ 2)	(0 $\bar{1}$ 1 1)	0,753
	Hämatit Fe_2O_3	(0 $\bar{1}$ 1 1)	(0 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 2)	0,206
	Millerit NiS (hexag.?) . . .	(0 1 $\bar{1}$ 2)	(0 $\bar{1}$ 1 1)	0,380
	Wismut Bi	(0 1 $\bar{1}$ 2)	(0 $\bar{1}$ 1 1)	0,118
Tetragonales System	Hausmannit $[\text{Mn}_2\text{O}_4]\text{Mn}$. .	(1 0 1)	[1 0 1]	—
	Rutil TiO_2	(0 1 1)	(0 $\bar{3}$ 1)	0,224
Kubisches System	Eisen Fe	(1 1 2)	(1 1 $\bar{2}$)	0,707

b) Die mechanischen Translationen

Damit bei einer Abschiebung der deformierte Teil in Zwillingsstellung zum undeformierten gelangt, muß jede Massenebene parallel zu K_1 um einen Betrag verschoben werden, der proportional der Entfernung von K_1 ist. Wäre K_1 für die Kristallart Symmetrieebene, so würde übrigens (siehe Seite 178) der verschobene Teil in einfacher Parallelstellung erscheinen. Nun gibt es eine Reihe von Kristallarten, denen bestimmt orientierte Gleitflächen (man nennt sie nun Translationsflächen) zukommen, ohne daß die dazu parallelen Verschiebungen bei mechanischen Beanspruchungen proportional zur Entfernung von einem festbleibenden Schnitt erfolgen. Solche Gleitflächen sind auch nicht allzu selten Symmetrieebenen für die betreffende Kristallart. Der einseitig beanspruchte Kristall gibt dann der Beanspruchung nach, indem Schichten verschiedener Dicke¹⁾ parallel zu relativ wichtigen Kristallflächen aneinander vorbeigleiten oder translatieren.

Das von *Reusch* entdeckte Phaenomen ist hauptsächlich von *Mügge* und *Johnsen* eingehend untersucht worden. Parallel den Translations-

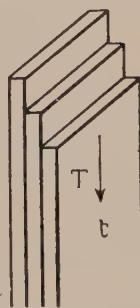


Fig. 363.

Mechanische Translationen.

Translationsebene T
mit Translationsrichtung t.
(Die vordere Fläche erscheint naturgemäß einheitlich.)

¹⁾ Von *Johnsen* wurden noch Dicken von 0,7 bis 0,45 μ festgestellt.

ebenen T lassen sich in der Translationsrichtung t die Massenebenen leicht gegeneinander verschieben, ohne daß der Gesamtzusammenhang verloren geht (Fig. 363). Auf den Flächen, die nicht in der Zone t liegen, erscheint bei Translationen von verschiedenem Betrag eine zu T parallele Translationsriefung.

Daß sich durch derartige innere Parallelverschiebungen ein Mineral mechanischen Eingriffen gegenüber in gewissem Sinne plastisch verhalten kann, ist leicht ersichtlich. Wir können uns einen Kristall mit ausgezeichneten Translationsebenen als ein Paket Papierblätter vorstellen, die Blattfläche würde der Translationsebene entsprechen. Ein derartiges Paket läßt sich, infolge Verschiebung der Blätter gegeneinander, z. B. leichter biegen als eine gleich dicke Schicht verklebter Blätter (Pappe). Die Biegung wird die höchsten Beträge erreichen für eine in der Translationsebene liegende Richtung senkrecht zur Translationsrichtung (Antimonit, Steinsalz, Eis).

Die Richtung f in T und senkrecht zu t, um die translationsfähige Kristalle leichter biegsam erscheinen, ist von *Mügge* die Fältelungsrichtung genannt worden. Die Translationsrichtung besitzt im allgemeinen polar vektoriellen Charakter, d. h., es kann, sofern nicht aus Symmetriegründen Richtung und Gegenrichtung gleichwertig sein müssen, die Translationsfähigkeit für Richtung und Gegenrichtung sehr verschieden gut sein. Kristalle mit einseitiger Translationsrichtung lassen sich dann auch bei seitlicher Einklemmung nur einseitig elastisch biegen (z. B. $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bei beidseitiger Translationsfähigkeit ist ein Fälteln um f möglich, besonders wenn die Kristalle nach t langgestreckt sind. Eben solche Kristalle gestatten auch eine bleibende Drillung um t durch Translation (Antimonit, Gips usw.).

Besteht infolge der Gleichwertigkeit verschiedener Richtungen oder infolge des Vorhandenseins von verschiedenartigen Translationsrichtungen eine Translationsfähigkeit nach drei nicht in einer Ebene liegenden Richtungen, so ist es denkbar, daß ein Kristall durch Translation in jede beliebige Form übergeführt wird. Biegungen um f werden die Deformation recht häufig begleiten und mithelfen, daß bei Inhomogenitäten zwischen den translätierenden Schichten eine Lockerung des Zusammenhaltes statthat. Längs der Translationsflächen können dann Lösungen einwandern und Ausscheidungen erzeugen. Und es ist nicht unmöglich, daß ein Teil der gesetzmäßigen Einlagerungen neugebildeter, schuppenartiger Mineralien (z. B. von Hämatit und Ilmenit in Diallag) eine Begleiterscheinung der Translationsfähigkeit ist.

Eine große Rolle spielt die Translationsfähigkeit hinsichtlich der Plastizität des Gletschereises. Sie erklärt auch einige bekannte experimentelle Erscheinungen.

Ein mit der Basis (Translationsfläche) als Längsfläche geschnittenes Prisma von Eis (Fig. 364) läßt sich senkrecht dazu ohne Bruch biegen. Es findet eine Translation parallel der Basis statt, die das Biegen erleichtert (*McConnel*).

Ein Eisprisma mit der Grundfläche als (0001)-Ebene, beidseitig unterstützt und in der Mitte an schmaler Stelle belastet, gibt dem Belastungsdruck durch Parallelverschiebung nach, wie es Fig. 365 zeigt.

Ferner wird ein großer Teil des plastischen Verhaltens der Metalle, das Fließen und andere bei Pressungen beobachtete Erscheinungen, von *Mügge* und *Tammann* auf Gleitflächenbildungen zurückgeführt.

Es haben sich daher in neuester Zeit besonders die Metallographen mit den Translationsvorgängen befaßt, wobei auch die modernen röntgenometrischen Unter-

suchungsmethoden zu Rate gezogen wurden. Dabei hat sich tatsächlich herausgestellt, daß die durch sogenannte Kaltbereitung der Metalle erzeugten Strukturänderungen zu einem wesentlichen Teil auf Translationen beruhen. Untersucht man hartgezogene Drähte der Kristallaggregate von Cu oder Al oder Pd, die alle kubisch flächenzentrierte Gitter aufweisen, so kann man deutlich erkennen, daß sich die Zonen [111], [101] und (weniger häufig) [100] vorzugsweise der Drahtachsenrichtung angepaßt haben (*Ettisch, Polanyi, Weißenberg*). In gewalzten Folien von ähnlich kristallisierenden Metallen fällt eine der [112]-Richtungen der Einzelkristalle besonders gerne in die Walzrichtung, während die Rhombendodekaederflächen sich mehr oder weniger der Folienebene angepaßt haben (*Uspenski, Konobejewski, Weißenberg*). Bei anderer Kristallstruktur sind auch andere Richtungen ausgezeichnet, beispielsweise fand *Groß* für das kubisch innen-zentrierte Gitter bildende Wolfram die [110]-Richtungen mehr oder weniger parallel der Walzrichtung, die Würfebenen mehr oder weniger parallel den Folienebenen. Es haben also bei der Kaltbearbeitung in dem ursprünglich regellosen Kristallaggregat Umorientierungen stattgefunden, sie lassen sich nach *Polanyi* auf Biegegleitungen zurückführen unter Drehungen der Gitter, bis eine Gleitrichtung oder eine Winkelhalbierende mehrerer gleichwertigen Gleitrichtungen (*Taylor, Elam*) nahezu parallel der mechanisch ausgezeichneten Richtung ist.

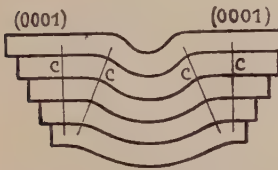


Fig. 364. Durchbiegung von Eis mittels Translation.

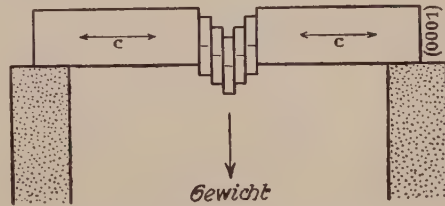


Fig. 365. Eisprisma, parallel (0001) translatierend.

Tammann und seine Schüler konnten nachweisen, daß die Plastizität der Metalle, die sich beispielsweise durch eine bestimmte Ausflußgeschwindigkeit aus einer unter dem gepreßten Metall befindlichen Öffnung äußert, mit steigender Temperatur rasch zunimmt (10° Temperatursteigerung können sie auf das Doppelte steigern). Auch Versuche von *Milch* an Mineralien haben diese Temperaturabhängigkeit dargetan. So läßt sich Steinsalz, das wie Calcit in der Natur häufig in stark deformiertem Zustand auftritt, bei höherer Temperatur leicht biegen oder drillen.

Über die Beziehungen der Translationsflächen zur Struktur läßt sich noch wenig aussagen. Es scheint, daß in allen bekannten Fällen die Translation einer relativ dicht mit Massenteilchen besetzten Geradenrichtung entspricht. Die besonders bevorzugten Translationsflächen der Zone der Gleitrichtung sind ebenfalls wichtige Massenebenen. Mindestens in heteropolaren Gittern (siehe Seite 273) müssen naturgemäß zur Erklärung der Auswahl dieser Elemente der Translation die Phaenomene der elektrischen Ladungsverteilung in Berücksichtigung gezogen werden. Denn bei einer derartigen inneren Verschiebung treten abstoßende und anziehende Kräfte auf. Um einen Begriff über die von der Kristallart abhängigen Translationsebenen und Translationsrichtungen zu geben, sind in Tabelle 30 einige Beispiele zusammengestellt.

Tabelle 30. Translationen

Kristallsystem	Mineral bzw. Kristall	T	t
Triklines System . . .	Disthen $[\text{SiO}_4]\text{Al}_2$	(100)	[001] einseitig
Monoklines System . .	Gips $[\text{SO}_4]\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(010)	[001]
	Vivianit $[\text{PO}_4]_2\text{Fe}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	(010)	[001]
	Lorandit (TlAsS_2)	(101)	[010]
	Muskovit $[\text{SiO}_4]_3\text{Al}_3\text{KH}_2$	(001)	
	Leadhillit: $[\text{SO}_4]\text{Pb} \cdot [\text{OH}]_3\text{Pb} \cdot 2[\text{CO}_3]\text{Pb}$	(001)	
	$[\text{SO}_4]\text{Li}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{SO}_4]\text{Li}_2$	$\begin{cases} (100) \\ (301) \\ (121) \end{cases}$	
Rhombisches System .	Antimonit (Sb_2S_3)	(010)	[001]
	Anhydrit $[\text{SO}_4]\text{Ca}$	(001)	[010]
Rhomboedrisches System	Dolomit $[\text{CO}_3]_2\text{CaMg}$	(0001)	Zone (0001)/(1011)
	Magnesit $[\text{CO}_3]\text{Mg}$	ebenso	ebenso
Hexagonales System . .	Eis (H_2O)	(0001)	
Tetragonales System .	Phosgenit $[\text{CO}_3]\text{Pb} \cdot \text{Cl}_2\text{Pb}$	(110)	[001]
Kubisches System . .	Gold (Au) und verwandte Metalle	(111)	?[101]
	Steinsalz (NaCl) und Sylvin (KCl)	(110)	[110]
	Bleiglanz (PbS)	(100)	[110] und [010]

c) Schlag- und Druckfiguren

Ein weiterer Komplex von Erscheinungen, der in der beschreibenden Mineralogie eine gewisse Rolle spielt, läßt sich größtenteils auf Translationen und einfache Schiebungen zurückführen.

1. Körnerprobe. Bei manchen weichen Mineralien erhält man auf folgende Weise ein System von Rissen, das mit der Flächensymmetrie in Übereinstimmung sein muß (*Reusch*): Man setzt auf die Kristallfläche einen zugespitzten Stahlstift und führt darauf einen leichten Schlag aus, der die Spitze eindringen läßt. Die erhaltene Figur wird Schlagfigur genannt. Daß bei diesem Vorgang tatsächlich Translationen oder einfache Kristallschiebungen ausgelöst werden, mögen folgende Beispiele dartun. (*Reusch, Mügge*.)

Auf den Würfelflächen von Steinsalz entsteht beispielsweise ein parallel den Flächendiagonalen verlaufendes Rißkreuz mit dazwischen liegender schwacher Translationsstreifung (Fig. 366). Die vier Systeme von herausgepreßten Translationslamellen parallel den durch die Flächenkanten gehenden Rhombendodekaederflächen erzeugen die

zur Reißbildung führende Spannung. — Auf den (001) -Flächen der Glimmer entstehen sechsstrahlige (bezw. dreistrahlige) Sterne, die den pseudohehexagonalen Charakter der Fläche wieder erkennen lassen. Der eine Reiß geht der Fläche (010) parallel, die Schlagfigur gestattet somit die Orientierung irgendeines Glimmerblättchens. Auch hier spielen wahrscheinlich Translationen eine Rolle (Fig. 367 a).

Auf der Rhomboederfläche $(10\bar{1}1)$ von Calcit entsteht unter Bildung von Zwillingslamellen parallel der langen Rhombendiagonale eine monosymmetrische, von zwei Rissen begrenzte Schlagfigur. Auf der Basisfläche ist sie trisymmetrisch (Fig. 368 und 369).

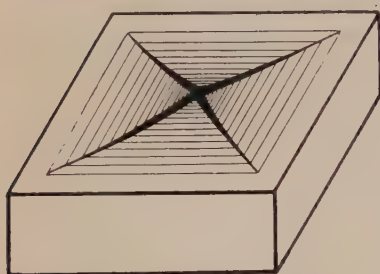


Fig. 366. Schlagfigur auf (001) von Steinsalz (NaCl , kubisch).

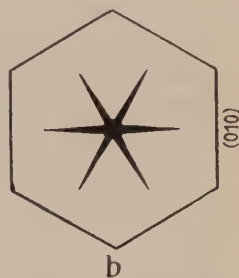


Fig. 367. a = Schlagfigur, b = Druckfigur auf (001) der Glimmer (monoklin pseudotrigonal).

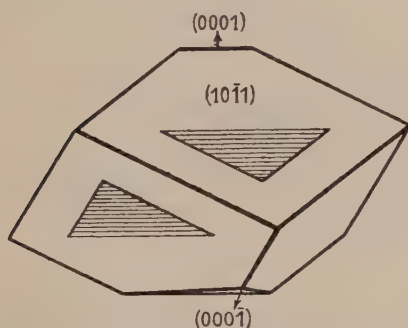


Fig. 368. Schlagfigur auf den Rhomboederflächen bei Calcit



Fig. 369. Schlagfigur auf (0001) von Calcit.

2. Druckfiguren. Auch beim Drücken mit einer abgestumpften Spitze auf Glimmerblättchen wird eine Reißfigur (Druckfigur) erzeugt (Bauer). Die Risse sind aber anders orientiert als beim Schlag, ein Reiß geht der b -Achse parallel (Fig. 367 b).

Es ergibt sich aus alledem, daß bleibende Deformationen bei Kristallen in erster Linie ohne Zerstörung der Kristallgitter zustande kommen. Das schließt natürlich nicht aus, daß bei stärkerer Beanspruchung, wenn diese „Sicherheitsvorrichtungen“ nicht mehr genügen, eine Verlagerung und Zerstörung des Gitteraufbaues statthaben kann. Indessen werden dann baldmöglichst Rekristallisationen auftreten, durch die neue, in sich homogene Kristalle gebildet werden.

6. Erscheinungen der Festigkeit

Bei elastischen und plastischen Deformationen ist der innere Zusammenhalt nicht gestört worden. Wird jedoch die einseitige Beanspruchung größer, so tritt schließlich eine Trennung ein, die je nach der Art der Kräftewirkung Zerbrechen, Zerreißen, Zerspalten, Zerdrücken usw. genannt wird. Als Festigkeit im engeren Sinne bezeichnet man die Kraft, die notwendig ist, um diese Trennung unter gewissen äußeren Bedingungen zu erzeugen. Je größer die Festigkeit, umso größer der Widerstand, der dem Bruch oder Zerreißen usw. entgegengesetzt wird. Körper, bei denen die Trennung schon bei geringer Beanspruchung erfolgt (bevor die Elastizitätsgrenze erreicht wird), heißen spröde.

Zug- und Druckfestigkeit sind nun bei Kristallen naturgemäß wieder von der Richtung abhängig. Die Zugfestigkeit oder Zerreißfestigkeit ist ja im gewissen Sinne ein Maß für die zwischen den Massenteilchen wirksamen Bindungskräfte, die vektoriellen Charakter besitzen. Es haben jedoch die Untersuchungen von *Voigt* und *Sella* und anderen dargetan, daß die Art der Seitenflächen der in bestimmten Richtungen geschnittenen Stäbchen, sowie die Größe des Querschnittes, einen wesentlichen Einfluß auf die experimentell bestimmbar Größen ausüben. Bei Steinsalz beispielsweise steigt mit sinkendem Querschnitt die Zugfestigkeit um ein Vielfaches an (*Müller*). So hat sich bis jetzt die theoretisch so wichtige Grööße noch nicht in einen eindeutigen, näheren Zusammenhang mit den strukturellen Konstanten bringen lassen. Daß aber bei gleichen Querschnitten für verschiedene Richtungen eines Kristalles tatsächlich deutlich verschiedene Festigkeiten resultieren, mögen folgende, für Quarz geltende Zahlen (*Berndt*) zeigen.

	parallel zur Achse		senkrecht zur Achse	
	Mittel	Maximum	Mittel	Maximum
Druckfestigkeit in kg/cm^2	25 000	28 000	22 800	27 400
Zerreißfestigkeit in kg/cm^2	1160	1210	850	930
Biegefestigkeit in kg/cm^2	1400	1790	920	1180.

Die Druckfestigkeiten hat *Rinne* für Quarzwürfel von 1 cm^2 Tragfläche in Richtung der c-Achse zu 15 000 kg bestimmt, während Orthoklas schon bei einem bedeutend niedrigeren Druck (1700 kg pro cm^2) zerbricht.

Mit den Festigkeitserscheinungen der Kristalle im Zusammenhang stehen außerdem zwei Phaenomene, die für die Mineralbeschreibung und Mineralbestimmung von größter Bedeutung sind, nämlich die Spaltbarkeit und die Härte.

a) Die Spaltbarkeit

Durch natürliche oder künstliche mechanische Eingriffe lassen sich viele Mineralien parallel gewissen Ebenen leicht spalten, währenddem

eine Trennung nach ebenen Flächen in anderen Richtungen unmöglich ist. Es entsteht eine glatte Bruchfläche, im Gegensatz zu den muscheligen, hackigen, splittrigen oder unebenen Bruchflächen bei fehlerhafter oder schlechter Spaltbarkeit.

Senkrecht zu den Spaltflächen, d. i. den Ebenen, nach denen die Trennung leicht vonstatten geht, müssen offenbar Kohäsionsminima vorhanden sein. In den Spaltflächen selbst werden hingegen der Kohäsion maximale Werte zukommen.

Die Güte der Spaltbarkeit ist bei verschiedenen Mineralien eine verschiedene. Auch weist ein und dasselbe Mineral Spaltbarkeiten verschiedenen Grades auf. Leider ist noch keine Methode gefunden worden, die gestatten würde, diese Gradunterschiede zahlengemäß festzulegen. Wir wissen deshalb auch noch nicht, inwieweit und ob die zur Spaltung nötige Kraft eine Funktion der Richtung innerhalb der Spaltungsebene ist. Die Unterschiede in den Spaltbarkeiten können daher bis jetzt nur roh qualitativ vermerkt werden.

Eine Spaltbarkeit wird höchst oder sehr vollkommen genannt, wenn sie außerordentlich leicht vonstatten geht und durchaus ebene Spaltflächen erzeugt, die das Licht ausgezeichnet reflektieren. Da schon relativ schwache Erschütterungen eine Lösung im Kristall parallel diesen Ebenen vorbereiten, sieht man durch die Mineralien „Blätterdurchgänge“ in den betreffenden Richtungen gehen. An diesen wird eindringendes Licht ebenfalls mit hohem Glanz reflektiert, und durch Interferenz entstehen dann häufig Farbenscheinungen. (Siehe Kristalloptik.)

Derartigen hohen Glanz mit Interferenzfarben nennt man Perlmutterglanz. Perlmutterglanz auf Spaltflächen, oder bei Fehlen von Interferenz Diamantglanz, sind im allgemeinen bei durchsichtigen Mineralien Kennzeichen sehr vollkommener Spaltbarkeit. Es lassen sich dann auch oft sehr dünne Spaltblättchen herstellen, die Spaltbarkeit scheint eine unbegrenzte zu sein. (Verwendung der Spaltblätter als Marienglas usw. bei Gips, Glimmer usw.)

Eine vollkommene, deutliche oder gute Spaltbarkeit ist gleichfalls relativ leicht erzeugbar. Die Spaltflächen sind noch eben, der Glanz etwa wie bei Fensterglas (Glasglanz).

Unvollkommene oder undeutliche Spaltbarkeiten weisen auf ein sehr schwaches Kohäsionsminimum senkrecht zu den Spaltflächen hin (die kaum als ebene, größere Flächenstücke erhalten werden).

Besitzt ein Mineral, wie z. B. Quarz, keine einigermaßen deutliche Spaltbarkeit, oder bricht es in anderer Richtung, so ist die Bruchfläche muschelig, splittrig usw., der Glanz ölig oder fettig (Fettglanz).

Alle diese Abstufungen sind aber mehr individuell zu verstehen; was wir bei einem Mineral sehr vollkommen nennen, wird bei einem andern vielleicht nur als vollkommen bezeichnet. Die Gesamtfestigkeitsverhältnisse (Sprödigkeit, Zähigkeit usw.) sind ja für jede Kristallart andere.

Durch Spaltung frisch erzeugte Flächen lassen sich von Wachstumsflächen oder gealterten Flächen überhaupt im allgemeinen am Glanz, Verhalten gegen Behauchen usw. unterscheiden. Die äußerste Schicht stellt wohl anfänglich im kleinsten ein gleichmäßiges Trümmerfeld dar, wie sich auch bei anderer mechanischer Kaltbearbeitung

der Kristalle (z. B. beim Polieren) besondere Grenzflächeneigenschaften ausbilden. Selbst die Translationsflächen sind häufig gestört, so daß stark translatierte Kristalle zur Rekristallisation neigen.

Finden wir in einem Mineral senkrecht zu einer bestimmten Richtung eine gewisse Spaltbarkeit, so müssen naturnotwendig Spaltbarkeiten des gleichen Grades senkrecht zu allen gleichwertigen Richtungen vorhanden sein. Als Spaltform bezeichnen wir die von allen gleichwertigen Spaltflächen begrenzte Form. Da zu jeder Spaltfläche eine parallele Gegenfläche abgespalten werden kann, lassen sich hinsichtlich der Spaltformen nur die elf auf Seite 72 erwähnten Gruppen von Kristallklassen unterscheiden. In Wirklichkeit ist auch dies nicht möglich, da die Erfahrung folgendes lehrt:

1. Die Spaltflächen sind Flächen mit einfachen rationalen Indizes.
2. Sehr häufig stehen sie auf Symmetrieelementen senkrecht oder gehen solchen parallel.
3. In denjenigen Kristallsystemen, wo die Einheitsfläche beliebig gewählt werden kann, hat man meistens eine allfällig vorhandene, alle Koordinatenachsen schneidende Spaltfläche aus Zweckmäßigkeitsgründen zur Einheitsfläche gewählt. Denn unabhängig von der äußeren Wachstumsform läßt sie sich an ein und derselben Mineralart künstlich jederzeit erzeugen, sie ist somit eine Bezugsfläche ersten Ranges.

In der Tat waren es die Spaltbarkeitsphaenomene, die *Hauy* zuerst überzeugten, daß Kristalle der gleichen Art übereinstimmende Struktur besitzen müssen. Die dem Aussehen nach so verschiedengestaltigen Kalkspatkristalle (Calcitkristalle) der Abbildungen 17–25, Seite 22 zeigen beispielsweise alle ein und dieselbe Spaltform, ein Rhomboeder mit dem Polkantenwinkel von $101^{\circ}55'$. Die Fläche dieses Rhomboeders ist daher ohne weiteres zur Einheitsfläche $(10\bar{1}1)$ gewählt worden. Erst die allerneuesten strukturellen Untersuchungen haben gezeigt, daß die betreffende Fläche in bezug auf das einfachste Elementarrhomboeder nicht Einheitsfläche ist.

In Berücksichtigung dieser drei Punkte wird es verständlich, daß Flächen (hkl) und Flächen $(hk0)$ sehr selten oder gar nicht als einigermaßen deutliche Spaltflächen ausgebildet sind. Nun sind aber alle Formen mit Ausnahme von $\langle hkl \rangle$ und $\langle hk0 \rangle$ der Paragruppen von Seite 72/73 denen der entsprechenden Hologruppen äußerlich gleich. Eine Unterscheidung der beiden zentrisch symmetrischen Unterabteilungen der trigonalen, hexagonalen, tetragonalen und kubischen Kristallsysteme mittels Spaltformen ist somit praktisch nicht immer möglich.

Wie bei den Wachstumsformen unterscheidet man geschlossene von offenen Spaltformen. Nach den Formen werden die Spaltbarkeiten als pinakoidal, prismatisch, bipyramidal, oktaedrisch, hexaedrisch, dodekaedrisch usw. bezeichnet.

Tabelle 31. Spaltbarkeiten

Triklines System	Alle Spaltbarkeiten pinakoidal	Plagioklase nach $\langle 010 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$. (Schwach schiefwinklig; daher der Name!) Disthen nach $\langle 100 \rangle$ vollkommen. Rhodonit nach $\langle 110 \rangle$ und $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, wie Augit, doch aus 2 Spaltformen bestehend!
Monoklines System	Spaltbarkeit pinakoidal oder prismatisch	Pinakoidal: Glimmer, Chlorit, Talk höchst vollkommen nach $\langle 001 \rangle$. Gips sehr vollkommen nach $\langle 010 \rangle$. Wolframit vollkommen nach $\langle 010 \rangle$. Epidot vollkommen nach $\langle 001 \rangle$, deutlich nach $\langle 100 \rangle$. Stilbit sehr vollkommen nach $\langle 010 \rangle$. Orthoklas vollkommen nach $\langle 010 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ rechtwinklig aufeinanderstehend, daher der Name). Prismatisch: Augit, Hornblende gut nach $\langle 110 \rangle$ (siehe Figuren). Titanit undeutlich (? schalige Absonderung) nach $\langle 110 \rangle$. Gips nach $\langle 111 \rangle$ (Faserbruch).
Rhombisches System	Spaltbarkeit pinakoidal, prismatisch oder selten bipyramidal	Pinakoidal: Auripigment sehr vollkommen nach $\langle 010 \rangle$. Anhydrit nach allen drei Pinakoiden in verschiedener Güte. Baryt, Cölestin sehr vollkommen nach $\langle 001 \rangle$, weniger vollkommen bei Anglesit. Sillimanit vollkommen nach $\langle 010 \rangle$. Topas gut nach $\langle 001 \rangle$. Olivin nicht sehr deutlich nach $\langle 100 \rangle$ und $\langle 010 \rangle$. Aragonit deutlich nach $\langle 010 \rangle$. Prismatisch: Aragonit deutlich nach $\langle 110 \rangle$. Baryt und Verwandte vollkommen nach $\langle 110 \rangle$. Andalusit gut nach $\langle 110 \rangle$. Bipyramidal: Kaum deutlich bei Schwefel.
Rhomboedrisches System	Spaltbarkeit vorwiegend rhomboedrisch, pinakoidal; selten hexagonal prismatisch oder dihexagonal prismatisch oder hexagonal bipyramidal	Pinakoidal: Brucit sehr vollkommen nach $\langle 0001 \rangle$; ähnlich Antimon, Wismut. Graphit höchst vollkommen nach $\langle 0001 \rangle$. Rhomboedrisch: Kalkspat und Verwandte vollkommen nach $\langle 10\bar{1}1 \rangle$.
Hexagonales System	Spaltbarkeit, wenn vorhanden, vorwiegend pinakoidal, seltener hexagonal prismatisch oder hexagonal bipyramidal	Beryll nach $\langle 0001 \rangle$. Apatit undeutlich nach $\langle 0001 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Pyromorphit undeutlich nach $\langle 10\bar{1}1 \rangle$.
Tetragonales System	Spaltbarkeit pinakoidal oder tetragonal prismatisch bis bipyramidal	Pinakoidal: Apophyllit sehr vollkommen nach $\langle 001 \rangle$, ebenso Uranit. Prismatisch: Rutil nach $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$. Skapolith nach $\langle 110 \rangle$ undeutlich, wie nach $\langle 100 \rangle$. Bipyramidal: Anatas nach $\langle 111 \rangle$, überdies auch nach $\langle 001 \rangle$. Scheelit nicht sehr deutlich nach $\langle 101 \rangle$.
Kubisches System	Spaltbarkeit hexaedrisch, oktaedrisch oder rhombendodekaedrisch	Hexaedrisch: Bleiglanz, Steinsalz, Sylvin (sehr vollkommen bis vollkommen). Pyrit unvollkommen. $\langle 100 \rangle$. Oktaedrisch: Diamant, Fluorit sehr vollkommen. Cuprit gut. $\langle 111 \rangle$. Dodekaedrisch: Zinkblende sehr vollkommen. $\langle 110 \rangle$.

Über die Verteilung der Spaltbarkeiten auf die verschiedenen Kristallsysteme orientieren Zusammenstellungen von *Viola*. Danach findet man im kubischen System am häufigsten Spaltbarkeit nach dem Würfel, etwas weniger häufig nach dem Oktaeder und noch seltener nach dem Rhombendodekaeder.

Tetragonale Kristalle sind gerne nach einem tetragonalen Prisma oder nach dem Basispinakoid spaltbar. Seltener ist Spaltbarkeit nach tetragonalen Bipyramiden oder gar ditetragonalen Formen.

Rhomboedrische Kristalle zeigen besonders gern Rhomboederspaltbarkeit. Auch das hexagonale Prisma und das Basispinakoid treten als Spaltformen auf.

Hexagonale Kristalle besitzen vorwiegend hexagonal prismatische (I. und II. Stellung) oder basispinakoidale Spaltbarkeit.

Bei rhombischen Kristallen überwiegt weitaus pinakoidale Spaltbarkeit. Nächst wichtig ist die prismatische, selten die bipyramidale.

Bei den monoklinen Kristallen ist pinakoidale Spaltbarkeit senkrecht zur Spiegelebene häufiger als parallel dazu. Nicht selten ist die monoklin prismatische Spaltform.

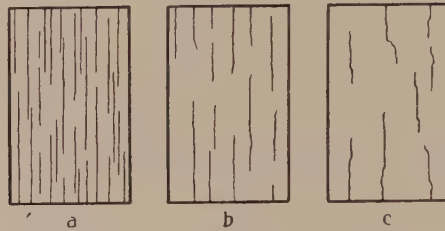


Fig. 370. a = sehr vollkommene bis vollkommene, b = gute, c = ziemlich gute bis schlechte Spaltbarkeit.

Trikline Kristalle können nur pinakoidal spaltbar sein.

Eine Tabelle gibt über wichtige Spaltbarkeiten Auskunft. (Tabelle 31, Seite 311.)

Besitzt ein Mineral mehrere Spaltformen, so lassen sich durch Spaltung Körper herstellen, die Kombinationen von ihnen darstellen. Meist schon am verschiedenen Glanz der Flächen können sie von einfachen Formen unterschieden werden.

Beispielsweise besitzt der rhombisch holoadrisch kristallisierende Anhydrit (CaSO_4) drei pinakoidale Spaltbarkeiten nach $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$. Durch Spaltung lassen sich somit würfelartige Körper herstellen. Eine Spaltbarkeit ist aber viel schlechter als die beiden anderen, der Glanz auf den zugehörigen Spaltflächen bedeutend geringer. Eine Verwechslung mit hexaedrischer, auf das kubische Kristallsystem beschränkter Spaltbarkeit ist somit ausgeschlossen.

Stellt man von Mineralien mit guter Spaltbarkeit dünne Platten her, so erzeugt die mechanische Beanspruchung meist Spaltrisse parallel den Spaltflächen. Diese Spaltrisse gestatten die kristallographische Orientierung, sie sind Bezugsrichtungen ersten Ranges. Bei guter Spaltbarkeit sind sie eng geschart und ganz geradlinig, bei schlechter Spaltbarkeit nur kurz geradlinig oder unregelmäßig und weiter auseinander stehend. Ganz unregelmäßige, eine gewisse Richtung nur begünstigende Risse werden Absonderungen genannt (Fig. 370).

Je nach der Lage der Schnittebene und der Art der Spaltform ist nur ein System von Parallelrissen oder sind mehrere sich durchkreuzende Systeme erkenntlich.

Einige Beispiele sollen dies verdeutlichen. (Figuren 371, Seite 314.)

Die letzten Figuren zeigen, wie durch das schiefwinkelige Zusammentreffen von Spaltbarkeiten gleichen Grades längs einer Zwillingnaht Zwillinge im Schnitt erkannt werden können. Bei II und III muß sich aber eine allfällige Zwillingbildung durch die Spaltbarkeit nicht unbedingt zu erkennen geben.

Mit der Spaltbarkeit können verwechselt werden schalige Absonderungen, die bei einzelnen Mineralien (z. B. Diallag [Augitart]) parallel $\langle 100 \rangle$ auftreten. Diese stellen dann für die Mineralart kein konstantes, sondern ein mit der Ausbildung variables Merkmal dar.

Manchmal handelt es sich um schalige Absonderung beim Wachstum, in anderen Fällen mögen orientierte Einlagerungen die Teilbarkeit begünstigen. Interessant ist, daß nach verschiedenen Autoren auch Zusätze die Spaltbarkeit ändern; so wird behauptet, daß Bi-haltiger Bleiglanz nicht mehr würfelig, sondern oktaedrisch spaltet. Im übrigen scheint viel zu wenig in Betracht gezogen zu werden, daß die äußere Umgrenzung auf die Güte der Spaltbarkeit von etwelchem Einfluß ist. Unter Berücksichtigung eines Einflusses der äußeren Form auf die Teilbarkeit lassen sich bei Spaltbarkeiten verschiedener Art oft die abweichenden Angaben der verschiedenen Autoren verstehen.

Bereits *Bravais* versuchte (in Umdeutung *Hauyscher* Theorien) die Spaltflächen mit der diskontinuierlichen Struktur in Beziehung zu setzen. Es herrscht eine gewisse Übereinstimmung zwischen den häufigsten Wachstumsflächen und den Spaltflächen. Beide aufeinander bezogen stellen Flächen mit einfachen rationalen Indizes dar. Doch ist nicht notwendig, daß eine gute Spaltform häufige Wachstumsform ist.

So kristallisiert beispielsweise Fluorit weit vorwiegend in Würfelform, ist aber vollkommen spaltbar nach dem Oktaeder. Die Wachstumsformen sind ja auch bei ein und demselben Mineral sehr von den Bildungsbedingungen abhängig, wie die verschiedenen Ausbildungsweisen (siehe z. B. für Kalkspat Seite 22) zeigen, währenddem die Spaltformen sich gleich bleiben

Nun haben wir es bereits früher als eine Folge der Raumgittervorstellung erkannt, daß viele wichtigste Wachstumsflächen relativ stark belastete Flächen sind. Gerade dies erscheint aber von vornherein sehr wahrscheinlich für Spaltflächen. Je dichter eine Massenebene mit Massenteilchen besetzt ist, um so stärker werden diese gegenseitig aufeinander einwirken, um so größer wird die Kohäsion in der Ebene selbst sein. Ziehen wir ein Massengitter von der Form des einfach primitiven Elementargitters in Betracht, so folgt aus der Formel auf Seite 89, daß die Abstände zweier Massenebenen der Belastung, beziehungsweise Besetzungsdichte direkt proportional sind. Die stärkst belasteten Ebenen besitzen daher die größten Abstände voneinander, senkrecht zu ihnen scheint der Zusammenhang am geringsten zu sein. Das sind aber alles Faktoren, die a priori den Spaltflächen zugeschrieben werden müssen. *Bravais* glaubte daher, ohne weiteres annehmen zu dürfen,

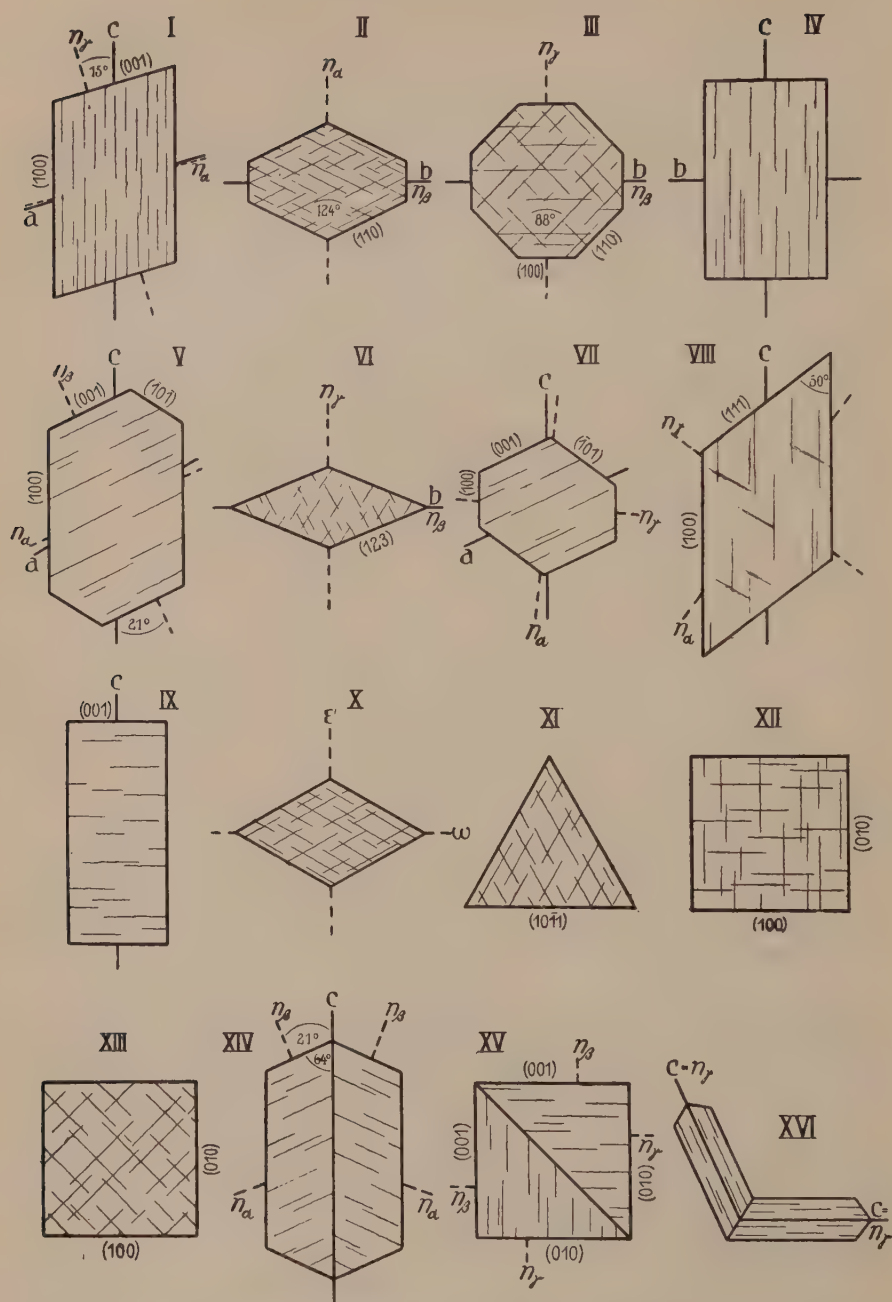


Fig. 371. Spaltrisse auf Flächen verschiedener Mineralien und ihre Lage zu ausgezeichneten optischen Richtungen (zum Teil nach Weinschenk).

Nähere Erläuterungen zu Fig. 371

- I. Spaltrisse $\parallel \langle 110 \rangle$ auf (010) von Strahlstein (Hornblende) (monoklin).
- II. Spaltrisse $\parallel \langle 110 \rangle$ auf einem Schnitt senkrecht zur c-Achse bei Hornblenden (monoklin).
- III. Spaltrisse $\parallel \langle 110 \rangle$ auf einem Schnitt senkrecht zur c-Achse bei Augiten (rhombisch oder monoklin).
- IV. Spaltrisse $\parallel \langle 110 \rangle$ auf (100) von rhombischem Augit.
- V. Spaltrisse $\parallel \langle 001 \rangle$ auf (010) des Kalifeldspates, Sanidin (monoklin holoeidrisch).
- VI. Spaltbarkeit $\parallel \langle 110 \rangle$ auf Querschnitt durch Titanit der Gestalt von Fig. 232 (monoklin holoeidrisch).
- VII. Spaltbarkeit $\parallel \langle 001 \rangle$ auf (010) von Epidot (monoklin holoeidrisch).
- VIII. Spaltbarkeit parallel c und Faserbruch nach $\langle \bar{1}11 \rangle$ auf (010) von Gips (monoklin holoeidrisch).
- IX. Spaltbarkeit $\parallel \langle 0001 \rangle$ auf Fläche (hki0) eines hexagonalen Kristalles (schlechte Spaltbarkeit dieser Art beispielsweise bei Apatit).
- X. Spaltbarkeit nach $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ auf $(10\bar{1}1)$ von Calcit (rhomboedrisch holoeidrisch).
- XI. Spaltbarkeit nach $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ auf (0001) von Calcit (rhomboedrisch holoeidrisch).*
- XII. Spaltbarkeit nach $\langle 100 \rangle$ auf (001) eines kubischen Minerals (z. B. Steinsalz).
- XIII. Spaltbarkeit nach $\langle 111 \rangle$ auf (001) eines kubischen Minerals (z. B. Fluorit).
- XIV. Spaltbarkeit nach $\langle 001 \rangle$ auf (010) eines Karlsbader Zwillings von Orthoklas (monoklin).
- XV. Spaltbarkeit nach $\langle 001 \rangle$ auf (100) eines Bavenoer Zwillings von Orthoklas.
- XVI. Spaltbarkeit nach $\langle 110 \rangle$ in Schnitt parallel c durch Rutilzwilling nach (101) (tetragonal holoeidrisch).

* In Fig. XI sind aus Versehen der vorderen Kante parallele Risse nicht gezeichnet.

daß man mit Hilfe der Spaltflächen die am stärksten belasteten Massenebenen bestimmen könne, da die beste Spaltfläche stets die am dichtesten mit Massenteilchen besetzte Ebene sei.

Ist das Verhältnis der Identitätsabstände in Richtung der kristallographischen Achsen bekannt, so läßt sich, vorausgesetzt, daß nur ein Massenteilchen pro Elementarparallelepiped vorhanden ist, die Reihenfolge aller Ebenen hinsichtlich ihrer Belastung L und des Abstandes δ aus der Formel Seite 89 berechnen.

Umgekehrt kann man aus dem Vorhandensein von Spaltflächen (bei Gültigkeit der *Bravais*schen Annahmen) ersehen, ob ein Achsenverhältnis als Identitätsabstandsverhältnis glücklich gewählt ist.

Tritt das Massenteilchen in flächenzentrierten oder innenzentrierten Gittern auf, so ändert sich die Reihenfolge der Flächen hinsichtlich Belastung und Abstand.

Es sind beispielsweise im kubischen System bei einfach primitivem Elementarwürfel (100) die stärkst belasteten Ebenen, beim innenzentrierten Elementarparallelepiped $\langle 110 \rangle$, beim allseitig flächenzentrierten Würfel $\langle 111 \rangle$. In den andern Kristallsystemen muß noch das Größenverhältnis der Identitätsabstände in Rechnung gestellt werden.

Im Anschluß an diese *Bravais*sche Annahme haben französische Kristallographen versucht, auf Grund der Spaltbarkeitsdaten den einzelnen Kristallarten Gitter zuzuordnen. Dabei wurden im Vergleich zu den Wachstumsflächenhäufigkeiten allerlei Unregelmäßigkeiten wahrgenommen, die erst heute ihre prinzipielle Aufklärung gefunden haben.

Bravais glaubte nämlich, daß die Molekülabstände in Kristallen von ganz anderer Größenordnung seien als die Atomabstände, daß für die Spaltbarkeitsbewertung nur die ersteren in Frage kämen. Er brauchte daher nur einerlei Punktarten, die den Molekülschwerpunkten entsprechenden, zu berücksichtigen. Was manche Forscher, wie z. B. *P. v. Groth* und *J. Beckenkamp*, schon seit langem vertraten, ist aber durch neuere strukturelle Untersuchungen bestätigt worden: bereits die Atomabstände sind von der ungefähren Größenordnung der Identitätsabstände (10^{-8} cm). Es muß daher zur Untersuchung der Belastungsreihenfolge der Ebenen bereits die Einzelatomlage verwendet werden. Dadurch kompliziert sich bei Verbindungen die Fragestellung natürlich außerordentlich. Die der Translationsgruppe (Raumgitterart) zukommenden Eigentümlichkeiten können durch besondere Atomlagen in ihr Gegenteil verwandelt werden, es folgen in einer Richtung nicht nur einerlei, sondern verschiedenerlei belastete Ebenen aufeinander usw.

Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, doch muß erwähnt werden, daß es unter diesen Umständen unwahrscheinlich wird, daß die Belastungs- und Abstandsahlen allein über den Spaltbarkeitswert entscheiden. Die eigentlichen Kristallbindungskräfte gehen aller Wahrscheinlichkeit nach von Ionen, Radikalen oder Molekülschwerpunkten aus. Sie sind in gewissem Sinne den Hauptvalenzen vergleichbar. Man sollte nun erwarten, daß eine sehr vollkommene Spaltbarkeit parallel denjenigen Ebenen geht, die mehrere dieser Hauptvalenzrichtungen enthalten, so daß bei der Spaltung wenige zerrissen werden. Auch sollte bei ausgezeichneter Spaltbarkeit zwischen den Massenebenen ein extrakomplexer Raum vorhanden sein, so daß innerkomplexartige Bindungen der Bildung der Spaltfläche nicht im Wege stehen.

Noch ist das Erfahrungsmaterial zu gering, um allgemeine Schlüsse zu ziehen, es wird daher zweckmäßiger sein, an zwei einfachen Beispielen darzutun, daß tatsächlich eine Beziehung zwischen diskontinuierlicher Struktur und Massenverteilung besteht.

Wir denken uns die Atomschwerpunkte auf eine von den Spaltflächen geschnittene Ebene projiziert, die gestattet, die Abstände von Massenebenen in verschiedenen einfachen Richtungen untereinander zu vergleichen.

1. Typus Steinsalz (NaCl), Sylvin (KCl), Bleiglanz (PbS); kubisch holoeidrisch.
 $A = \text{Na}$ oder K , bzw. Pb ; $B = \text{Cl}$, bzw. S .

(Siehe Fig. 372 I und die perspektivische Figur Seite 95.)

Man erkennt, daß die (100)- bzw. (010)-, (001)-Massenebenen größeren Abstand bei stärkerer Belastung aufweisen als die (110)- oder (111)-Ebenen. Die Hauptbindungskräfte (kürzeste Abstände zwischen den Ionen) besitzen die Richtung der Koordinatenachsen, liegen also pro Ion zu Vieren in den Würfebenen. In der Tat ist der Würfel ausgezeichnete Spaltform.

2. Typus Zinkblende (ZnS), kubisch hemimorph (Fig. 372 II).

Die den Punkten beigeschriebenen Zahlen geben die c-Koordinaten der auf (001) projizierten Punkte an.

(Perspektivische Figur siehe Seite 96.)

Hier kommt den diagonal schneidenden Ebenen, insbesondere (110), in bezug auf Belastung und Abstand höherer Spaltwert zu als den Würfelflächen. Es ist das Rhombendodekaeder tatsächlich Spaltform.

In dem ähnlich gebauten Diamant (A und $B = \text{C}$ -Atome), sowie im Fluorit (alle $\frac{1}{4}$ - und $\frac{3}{4}$ -Diagonalepunkte = F ; $A = \text{Ca}$) ist hingegen (111) Spaltform, nicht aber der Würfel.

Hingewiesen sei an dieser Stelle auch auf die Tatsache, daß im allgemeinen blätterig ausgebildete Mineralien (wie z. B. Graphit, Glimmer) Spaltbarkeit nach der

Tafelfläche aufweisen, während stengelige Mineralien eher prismatische Spaltbarkeit besitzen. Den Zusammenhang werden wir erst nach der Besprechung der Wachstumsverhältnisse verstehen können.

b) Die Härte .

Eine Reihe von auf der Kohäsion und Festigkeit beruhenden Eigenschaften der Mineralien hat man unter dem Sammelnamen Härte zusammengefaßt. Wenn auch die genaue Definition dieser Eigenschaften vom mechanischen Standpunkte aus Schwierigkeiten bereitet, ist doch zweifellos, daß den in Frage stehenden Erscheinungen eine große praktische und theoretische Bedeutung zukommt.

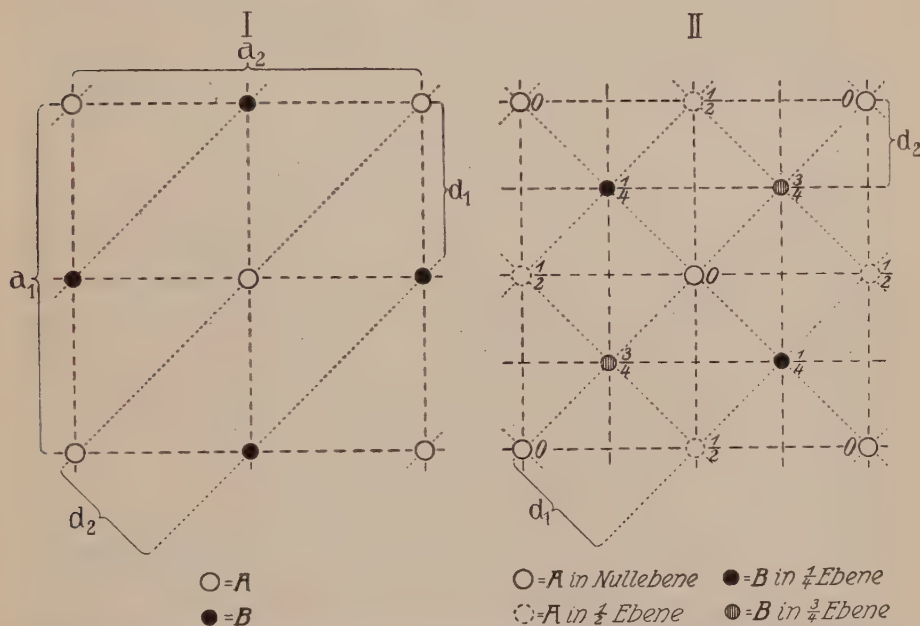


Fig. 372. I. Massenebenenabstand im Typus Steinsalz (I) und im Typus Zinkblende (II). Projektion der Massenverteilung auf (001). In I $d_1 > d_2$. In II $d_1 > d_2$.

Die einfachste Prüfungsmethode läuft auf einen direkten Vergleich der Mineralien hinaus. Ein Mineral, dessen Kristallflächen von einer spitzigen Ecke eines anderen Minerals geritzt werden können, ohne daß der umgekehrte Vorgang stattfindet, heißt weicher als das Vergleichsmineral. Mohs hat zehn, im allgemeinen häufig auftretende, also leicht zu beschaffende Mineralien in bezug auf die gegenseitige Härte geordnet, und zwar nach dem Prinzip: jedes nachfolgende Mineral ist härter als das vorhergehende. Diesen Standardmineralien hat er die Härtenummern 1—10 gegeben. Wird nun ein Mineral von der Härtenummer n nicht geritzt, wohl aber von der Härtenummer $n + 1$, so liegt seine Eigenhärte zwischen n und $n + 1$; man sagt, sie sei $n + \frac{1}{2}$. Haben zwei Mineralien

genau die gleiche Härte, so lassen sich die Flächen meist gegenseitig von den Ecken schwach ritzen. Die Prüfung muß an glatten, oberflächlich unzersetzten Kristallflächen erfolgen. Es ist genau zu untersuchen, ob das Pulver vom Ritzkörper oder dem zu prüfenden Mineral stammt.

Tabelle 32. *Mohssche Härteskala*

1. Talk	fettig anzufühlen	} mit Fingernagel ritzbar	} leicht mit Messer ritzbar
2. Steinsalz			
3. Kalkspat (Calcit)			
4. Fluorit			
5. Apatit			
6. Orthoklas	} mit Messer nicht mehr ritzbar ritzen selbst Fensterglas	} mit Stahl Funken schlagend	
7. Quarz			
8. Topas			
9. Korund			
10. Diamant			

Approximativ läßt sich die Härte im Vergleich zur Härte des Fingernagels, des Messers und des Fensterglases bestimmen. Die Tabelle zeigt die gegenseitigen Beziehungen.

Aggregatstruktur (faserige, blättrige Aggregate) erschwert die richtige Härtebestimmung, da spitze Gegenstände dann leicht zwischen die Fasern oder Blätter eindringen, auch wenn die Härte höher ist. Geschmeidige, meistens zugleich dehnbare oder duktile Mineralien ergeben beim Ritzen mit dem Messer kein Pulver. Das Material wird von der eindringenden Spitze nur auf die Seite gedrängt. Bei milden Mineralien bleibt das Pulver an der Klinge haften, bei spröden springt es weg.

Die meisten chemischen Elemente besitzen eine Härte, die unter $3\frac{1}{2}$ liegt, bei Platin, Eisen, Palladium wird sie zwischen 4 und 5 angegeben. Bei den Sulfiden schwankt die Härte ziemlich stark (von $1-7\frac{1}{2}$). Man nennt im allgemeinen Sulfide (einfache S-, Se-, Te-, As-, Sb-Verbindungen) mit hellem Metallglanz und ziemlich hoher Härte Kiese, mit dunklem Metallglanz und einer meist zwischen $2\frac{1}{2}$ und 3 liegenden Härte Glanze, mit Halbmattglanz oder gewöhnlichem Glas- bis Diamantglanz und geringer bis mittelhoher Härte Blenden. Nur sehr wenige Sulfosalze besitzen eine über 3 und unter $1\frac{1}{2}$ liegende Härte. Recht schwankend ist die Härte der Oxyde und Hydrate. Die Stufen 2—3 und 5—6 sind bevorzugt.

Von 43 Haloidsalzen haben nach *Holmquist* 39 Härtezahlen zwischen 1 und 4, die übrigen zwischen 4 und 5.

Von 52 Karbonaten liegen 42 zwischen den Härtenummern 1—4. Höher als 4, aber nicht höher als 5 ist die Härte bei den übrigen 10 Mineralien.

Fast alle natürlich vorkommenden Sulfate, Wolframate usw. besitzen eine Härte von 1—4.

Die Silikate erlangen vorwiegend eine Härte zwischen 5 und 6, doch sind auch Härten zwischen 2 und 4 (oft wasserhaltig) und darunter, sowie über 6 nicht selten.

Die Borate sind in der Härteskala ziemlich unregelmäßig verteilt, währenddem die natürlichen Niobate und Tantalate durchaus harte Mineralien sind ($5-6\frac{1}{2}$). Bei Phosphaten, Arsenaten, Antimonaten, Nitraten usw. liegt die Härte oft zwischen 2 und 5, seltener zwischen $5-6\frac{1}{2}$.

Die *Mohs*schen Härtestufen sind willkürliche; im absoluten Maße sind die Härteunterschiede zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Mineralien völlig ungleich. Das zeigt am besten ein Vergleich mit anderen Methoden der Härteprüfung, die zur Aufstellung gewisser relativer Zahlenwerte führen.

a) Die Schleifhärte (*Rosival*, *Holmquist*)

Mit Karborund (Härte zwischen 9 und 10) oder Schmirgel als Schleifpulver lassen sich harte Mineralien weniger rasch abschleifen als weichere. Der Abnutzungswiderstand ist für die ersteren größer. Dem

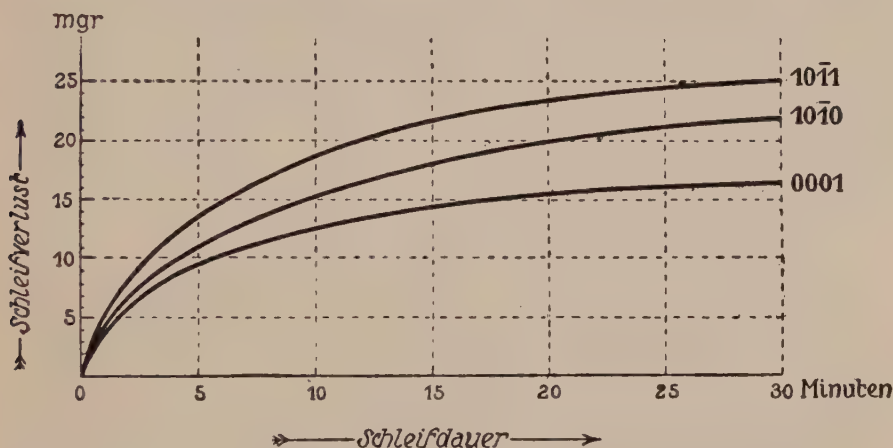


Fig. 373. Schleifverlust in Abhängigkeit von der Schleifdauer auf verschiedenen Flächen von Quarz (SiO_2) (nach A. *Erni*).

Schleifpulver selbst kommt ein gewisser Schleifwert zu, nach einer bestimmten Schleifzeit ist es unwirksam geworden.

Das ursprüngliche *Rosival*sche Prinzip der Feststellung der Abnutzungswiderstände ist folgendes. Eine bestimmte (gewogene) Menge eines Standardschleifpulvers wird mit einer ebenen Fläche des zu untersuchenden Minerals auf einer Glas- oder Metallplatte bis zur Unwirksamkeit zerrieben. Das Mineral wird vor und nach dem Versuch gewogen, die Differenz gibt den Gewichtsverlust durch Abnutzung an. Aus dem Gewichtsverlust wird der Volumenverlust (unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes) berechnet. Die reziproken Volumenverluste sind Relativhärten¹⁾.

Über die Abhängigkeit des Gewichtsverlustes von der Schleifzeit und der Versuchsdauer gibt die Fig. 373 Aufschluß. Sie zeigt auch, daß

¹⁾ Neuerdings schleift *Rosival* auf Flächen von 4 cm^2 Inhalt nur eine bestimmte Zeit (8 Minuten) und bestimmt die Arbeit, die notwendig ist, um 1 cm^3 des Probekörpers parallel der in Frage stehenden Fläche wegzuschleifen.

die Abnutzungswiderstände auf verschiedenen Flächen ein und desselben Minerals verschieden sind.

Rosival selbst gab für die Mineralien der *Mohsschen* Härteskala folgende Relativschleifhärten (Korund = 1000 gesetzt) an:

<i>Mohssche</i> Skala:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Relativschleifhärte:	$\frac{1}{3.3}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{9}{2}$	5	$\frac{1.3}{2}$	37	120	175	1000	140000

Dem *Rosivalschen* Verfahren hatten viele Mängel an. Es spielen, wie *Erni* gezeigt hat, der angewandte Druck, die Schleifdauer, die Flächengröße, die Anzahl der Touren in der Minute bei rotierendem oder die Schleifrichtung bei einseitigem Schleifen eine ganz erhebliche Rolle. Durch Absplittern bei leicht spaltbaren Mineralien werden Härtezahlen erhalten, die nicht streng mit anderen vergleichbar sind. Einen Teil der Mängel hat *Holmquist* dadurch zu beseitigen gesucht, daß er als Schleifplatte die ebene Fläche eines zweiten Minerals benutzt. Er schleift mit Karborundpulver eine bestimmte Zeit (nicht bis zur Unwirksamkeit) und bestimmt den Gewichtsverlust beider Mineralien. Das reziproke Verhältnis der daraus berechneten Volumenverluste gibt das Härteverhältnis beider Mineralien in bezug auf die Schleifflächen. Bei gleich orientierten Platten ein und desselben Minerals ist das Verhältnis 1:1, bei ungleich orientierten meist merklich davon verschieden, z. B. (siehe auch Fig. 373)

bei Quarz Härte auf (0001) > (10 $\bar{1}$ 0) > (10 $\bar{1}$ 1),

bei Kalifeldspat (Adular) Härte auf Fläche \perp zu [100] > (010) > (001).

Übereinstimmend ergaben die Versuche, daß die *Mohssche* Härtestufe 4–5 einer absolut kleinen Härte Differenz entspricht.

§) Die Bohrhärte

Pfaff und *Jaggar* bestimmten, wie viele Umdrehungen eines Bohrers mit sehr harter Spitze nötig sind, um auf verschiedenen Flächen eines oder verschiedener Mineralien Löcher gleicher Tiefe zu erzeugen. Im Prinzip ähnlich ist eine von *Müller* angewandte Methode, die den Bohrer durch ein rotierendes Scheibchen ersetzt.

Die Bohrhärte gibt wie die Schleifhärte Flächenwerte an. Die Abhängigkeit der Härte von der Richtung innerhalb der Fläche kann mit ihrer Hilfe kaum oder gar nicht erkannt werden.

In dieser Beziehung erweist sich eine Verbesserung der gewöhnlichen Ritzmethode vorteilhaft. Bei einigen Mineralien lassen sich schon beim üblichen Härtebestimmungsverfahren Härteunterschiede in verschiedenen Richtungen erkennen (siehe z. B. Disthen Seite 7). Diese Unterschiede können zahlengemäß gefaßt werden, wenn ein besonderer Apparat, ein Sklerometer, verwendet wird.

γ) Die gemessene Ritzhärte (*Seebeck*, *Jaggar*, *Franz*, *Grailich*, *Pekarek*, *Exner*, *Pöschl*)

Das Prinzip, nach dem *Seebeck* ein Sklerometer konstruiert hat, ist folgendes. Die vollkommen ebenflächige Kristallplatte wird mit kon-

stantem Gewicht in bestimmter Richtung unter einer Spitze von Stahl oder Diamant weggezogen. Je nach der Härte der Platte in der betreffenden Richtung muß die Spitze stärker oder schwächer belastet werden, bis ein eben wahrnehmbarer Ritz entsteht. Das Belastungsgewicht, das dazu notwendig ist, kann direkt als ein Maß der Härte angegeben werden. Ändert man die Richtung des Wegziehens, so gibt ein Vergleich der zur Ritzbildung notwendigen Belastungsgewichte direkt Aufschluß über das Verhältnis der Ritzhärten in den verschiedenen Richtungen (Fig. 374).

Trägt man von einem Punkte auf der untersuchten Kristallfläche in den entsprechenden Richtungen Strecken ab, die den gefundenen Belastungsgewichten proportional sind, und verbindet man die Endpunkte miteinander, so wird eine Figur erhalten, die Härtekurve genannt wird. Sie gibt sofort über die Abhängigkeit der Ritzhärte von der Richtung Aufschluß. Da in gleichwertigen Richtungen die Härte gleich sein muß, besitzt die Härtefigur mindestens die Symmetrie der Fläche. Einige Härtekurven sind in den Fig. 375a—f schematisch dargestellt, Spuren von Spaltflächen auf den Untersuchungsflächen sind (den Bildern Fig. 371 entsprechend) eingezeichnet.

An mehr oder weniger allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die auch aus den Figuren ersichtlich sind, ist folgendes gefunden worden:

1. Meßbare Härteunterschiede finden sich besonders an Kristallen, welche Spaltbarkeiten besitzen. Allgemein ist dann die Härte auf den Spaltflächen am geringsten, auf Flächen senkrecht dazu am größten. Besonders wirksam sind einfache pinakoidale Spaltbarkeiten.

2. Stehen diese Flächen auf Spaltflächen senkrecht, so stellt die Härte parallel zur Spaltrichtung ein Minimum dar.

3. Steht eine Fläche schief zu einer Spaltrichtung, so verhalten sich Richtung und Gegenrichtung beim Ritzen im allgemeinen verschieden. Es hängt das davon ab, ob die Spitze sich vom stumpfen Spaltwinkel gegen den spitzen hinbewegt oder umgekehrt. (Siehe auch Calcit Fig. 375c.) Die Fig. 376 erläutert die Beziehungen.

4. Auf Flächen parallel einer einzigen sehr guten Spaltbarkeit sind oft keine Härteunterschiede wahrnehmbar.

Die Ritzfurchen selbst sind in verschiedenen Richtungen verschieden ausgebildet; eine mikroskopisch volumetrische Ausmessung zum Härtevergleich (*Martens, Pöschl*) begegnet daher Schwierigkeiten. Im übrigen haben von verschiedenen Forschern nach etwas verschiedenen Methoden vorgenommene Untersuchungen über die Ritzhärte nicht immer gleiche Ergebnisse erzielt. Besonders bei natürlichen Kristallen ist dann und wann ein von der vorgängigen Beanspruchung abhängiges Verhalten erkennbar. Ausgedehnte Untersuchungen an künstlichen Kristallen haben neuerdings *Reis* und *Zimmermann* ausgeführt.

Die Härtezahlen, die man nach den drei, in sich noch mannigfach variierten Hauptmethoden erhält, sind nicht streng miteinander vergleichbar. Die Beanspruchung ist ja eine ganz verschiedene. Meistens werden Effekte studiert, die in komplizierter Weise von einer Reihe von Festigkeitserscheinungen abhängig sind. Eine einfache Definition eines mehr

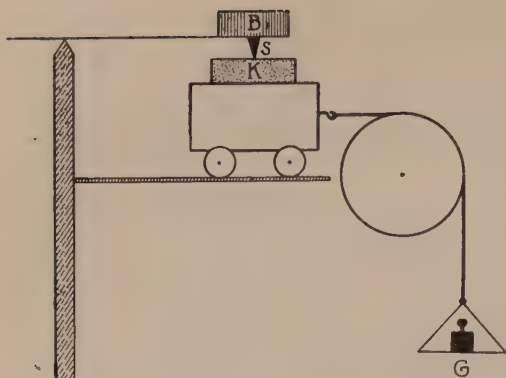


Fig. 374. Prinzip der Bestimmung der Ritzhärte. G = Gewicht, mit dem der Schlitten + Kristall K unter der Spitze S weggezogen wird. B = Belastungsgewicht der Spitze S, das zur Erzeugung eines Ritzes notwendig ist.

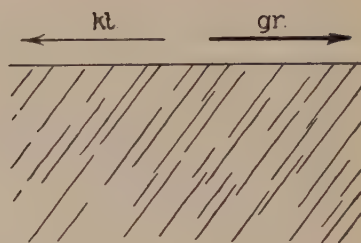


Fig. 376. Unterschiede der Ritzhärten in Richtung und Gegenrichtung auf Flächen, die schief auf einer Spaltbarkeit stehen.

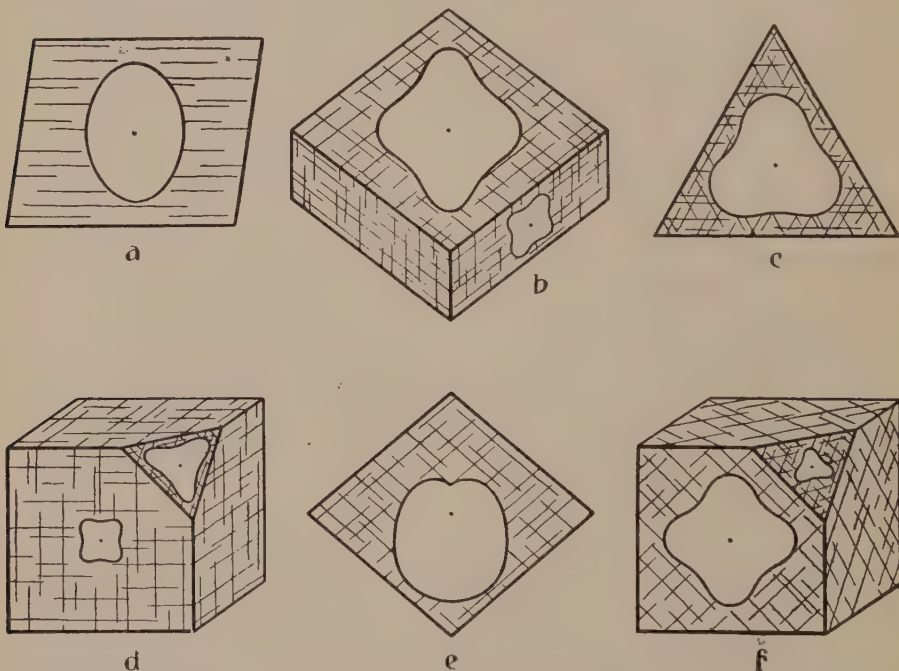


Fig. 375. Härtekurven in Beziehung zu den Spaltbarkeiten bei verschiedenen Mineralien.

- a) Auf (010) des $\parallel \langle 001 \rangle$ vollkommen spaltbaren monoklinen Glimmers.
- b) Auf (001) und (110) des rhombischen Barytes, der nach $\langle 001 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ spaltet.
- c) Auf (0001) des nach $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ vollkommen spaltbaren Calcites (rhomboedrisch).
- d) Auf (100) und (111) des nach $\langle 100 \rangle$ vollkommen spaltbaren, kubischen Steinsalzes.
- e) Auf (1011) des nach $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ vollkommen spaltbaren, rhomboedrischen Calcites.
- f) Auf (100) und (111) des nach $\langle 111 \rangle$ vollkommen spaltbaren, kubischen Fluorites.

oder weniger selbständigen Begriffes Härte kennen wir nicht. *Hertz* hat versucht, hierin Wandel zu schaffen, doch haben sich seine Annahmen als unrichtig herausgestellt (Eindruckverfahren: *Hertz*, *Auerbach*, *Brinell*).

Infolge dieses Mangels an Begriffsklarheit ist es schwierig, Eigenbeziehungen mit der Struktur anzugeben. Die auf Spaltflächenbildungen zurückführbaren Härteunterschiede müssen in der Theorie der Spaltbarkeit ihre Erklärung finden. Es scheint im Gegensatz dazu wünschenswert, einen Härtebegriff einzuführen, der als Volumen- und Masseneffekt skalare Eigenschaften hat. Ob dies aber möglich ist, kann zurzeit noch nicht gesagt werden.

Wenn trotzdem schon jetzt von verschiedenen Seiten versucht worden ist, die gemessenen Härtewerte mit inneren Kristalleigenschaften in Beziehung zu setzen, zeigt dies die fundamentale Wichtigkeit der nur ungenügend erforschbaren Phänomene. Bei der Härteprüfung versucht man auf irgendeine Weise die Kristallstruktur zu zerstören. Man muß somit eine Arbeit aufwenden, die in Beziehung zu den Kohäsionskräften im Kristall steht. *Kenngott* (1852), *Schrauf* (1868), *Schroeder van der Kolk* (1901), *Turner* (1909) und andere haben auf einen gewissen, wenn auch nicht strengen Parallelismus zwischen Härte und Dichte aufmerksam gemacht. In der Tat zeigt im allgemeinen von zwei Modifikationen (siehe Kapitel: Kristallchemie) einer Substanz diejenige größere Härte, der ein kleineres Molekularvolumen, eine dichtere Packung zukommt. Von *Reis* und *Zimmermann* (1922) sind eine Reihe weiterer Beziehungen festgestellt worden. Da bei der Verdampfung ebenfalls eine Art Gittertrennung erfolgt, wird einigermaßen verständlich, daß kein leichtflüchtiger Stoff sehr hart ist. Die härtesten Stoffe sind sehr häufig auch die schwerflüchtigsten. Allerdings gilt nicht etwa die Umkehrung, es gibt sehr schwerflüchtige und trotzdem sehr weiche Substanzen, sie besitzen meistens eine ausgezeichnete Spaltbarkeit oder sind sehr komplex gebaut.

Sehr häufig sind auch harte Mineralien relativ schwer löslich und im chemischen Sinne inaktiv, was auf stärkeren Gitterzusammenhalt hindeutet. Bei einfachem Ionengitter vom Typus Steinsalz (siehe Seite 95) steht die Härte mit der einigermaßen berechenbaren (siehe Seite 275 und Kapitel Kristallchemie) Gitterenergie zweifellos in Beziehung. Nur bei denjenigen Salzen, deren Säuren zu Polymerisationen neigen (wie Kieselsäure), steigt normalerweise die Härte über die Stufe 5 der *Mohs*schen Härteskala. Wieder andere Kristalle, bei denen angenommen werden darf, daß im Gitteraufbau als Einheiten größere Molekularkomplexe vorkommen (z. B. viele organische Verbindungen), sind im allgemeinen weich usw.

In der Natur spielt die Härte der Mineralien eine gewisse Rolle bei der Verwitterung, der Erosion und der Verfrachtung der Erosionsrückstände. Die harten Mineralien bieten der Zerkleinerung den größten Widerstand dar. Edelsteine müssen an sich hart sein, damit der in bewegter Luft stets vorhandene Quarzsand die Politur nicht zerstört.

7. Die Kristalle als Leiter

a) Die thermische, elektrische und thermoelektrische Leitung

Phaenomenologisch läßt sich eine Gruppe von Vorgängen zusammenfassen, die durch das sogenannte Strömungsproblem gekennzeichnet sind. Durch eine in bestimmter Richtung wirkende, die Strömung erhaltende Kraft (z. B. ein Potentialgefälle), wird eine Energieströmung in dieser Richtung ermöglicht. Ähnlich wie in der Elastizitätslehre zwischen Beanspruchung und Deformation ist hier Proportionalität zwischen Strömung (Stromstärke U) und Strömung erhaltender Kraft (Potentialdifferenz, beziehungsweise Feldstärke V) anzunehmen. Das ergibt die Beziehungen $U = lV$ oder $V = kU$, wo l und k Proportionalitätsfaktoren sind. Je größer l , umso mehr Strom geht bei gleicher Potentialdifferenz durch den Leiter; l ist somit ein Maß für die Leitfähigkeit. k entspricht dem reziproken Wert der Leitfähigkeit, ist somit ein Maß für den Widerstand. Bei Geltung gewisser Annahmen über Stromquerschnitt, Stromlänge und Strömungszeit werden l und k spezifische Leitfähigkeit und spezifischer Widerstand genannt. Die zwei wichtigsten hierher gehörigen Erscheinungen sind die Wärmeleitung und die Elektrizitätsleitung. Pro 1 cm^2 Querschnitt und 1 cm Länge ergibt sich beispielsweise die Wärmemenge Q des Wärmeflusses bei einem Temperaturgefälle von ΔT zu

$$Q = l\Delta T \text{ pro Zeiteinheit (Sekunde oder Minute).}$$

Daraus ergibt sich die Definition der spezifischen Wärmeleitfähigkeit l . Sie ist gleich der Anzahl der Grammkalorien, die beim Temperaturgefälle von 1° pro 1 cm durch den Querschnitt von 1 cm^2 in der Zeiteinheit fließt.

Das entsprechende Gesetz der Elektrizitätsleitung ist als *Ohmsches Gesetz* bekannt:

$$J = lE \text{ oder } E = wJ.$$

Darin bedeutet J die als Stromstärke bezeichnete Elektrizitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 cm^2 auf die Länge von 1 cm fließt, wenn auf diese Strecke die als elektromotorische Kraft E gemessene Spannungsdifferenz vorhanden ist. l und w sind spezifische Leitfähigkeit und spezifischer Widerstand für die Elektrizitätsleitung.

In einem homogenen isotropen Körper werden spezifische Leitfähigkeiten und spezifischer Widerstand von der Richtung unabhängig sein, der Kraftwirkung parallel geht die Strömung. Nicht so im anisotropen Kristall. Sowohl U wie V unserer allgemeinen Grundgleichungen stellen Vektoren dar, beziehen sich auf Richtungen. Der physikalische Vorgang ist daher durch die Kombination zweier Vektoren charakterisiert, daraus läßt sich nach einem allgemeinen Satz der Vektorenrechnung ein hauptbestimmendes Tensortripel konstruieren, dem ein Ellipsoid entspricht.

Die Behandlung der sich unter spezieller Berücksichtigung des kristallisierten Zustandes darbietenden Probleme hat in Analogie mit dem Vorgehen in der Elastizitätslehre zu erfolgen. Wir müssen wegen der zu erwartenden Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit, beziehungsweise des spezifischen Widerstandes von der Richtung ein Koordinatensystem einführen, das wir der Einfachheit halber rechtwinklig wählen. Darauf projizieren wir die Vektoren U und V und erhalten durch Verallgemeinerung der Grundgleichungen, unter Annahme homogen linearen Charakters der Beziehungen (entsprechend der Verallgemeinerung des *Hookeschen* Gesetzes in der Elastizitätslehre, siehe Seite 282), sofort für einen bestimmten Punkt

$$\left. \begin{aligned} U_x &= l_{11} V_x + l_{12} V_y + l_{13} V_z \\ U_y &= l_{21} V_x + l_{22} V_y + l_{23} V_z \\ U_z &= l_{31} V_x + l_{32} V_y + l_{33} V_z \end{aligned} \right\} \text{ I}$$

beziehungsweise

$$\left. \begin{aligned} V_x &= k_{11} U_x + k_{12} U_y + k_{13} U_z \\ V_y &= k_{21} U_x + k_{22} U_y + k_{23} U_z \\ V_z &= k_{31} U_x + k_{32} U_y + k_{33} U_z \end{aligned} \right\} \text{ II}$$

Darin sind U_x U_y U_z , V_x V_y V_z die Komponenten von U und V in der x -, y -, z -Richtung (Fig. 377). l_{hi} und k_{hi} sind Proportionalitätsfaktoren, die als Konstanten der Leitfähigkeit und des Widerstandes des Kristalles bezeichnet werden können.

Ein ganz ähnliches Gleichungssystem haben wir auf Seite 282 kennen gelernt. Die $X_n \dots$ würden den $U_x \dots$, die $l_{hi} \dots$ den X_x usw. entsprechen. Wir sahen dort, daß bei Gleichheit von X_y mit Y_x , von X_z mit Z_x , von Y_z mit Z_y Ellipsoid-eigenschaften, das heißt Eigenschaften eines Tensortripels vorhanden sind. Das gleiche gilt offenbar für unsere zwei Gleichungssysteme, wenn $l_{12} = l_{21}$, $l_{13} = l_{31}$, $l_{23} = l_{32}$ oder $k_{12} = k_{21}$, $k_{13} = k_{31}$, $k_{23} = k_{32}$ sind. Diese Symmetrie dürfen wir jedoch nur unter gewissen Umständen voraussetzen. Um nun den Einfluß einer Ungleichheit von $l_{hi} \neq l_{ih}$ abschätzen zu können, haben *Stokes* und *Thomson* den Kunstgriff angewandt, Gleichung I (und analog Gleichung II) in zwei Teile zu zerlegen, von denen der eine den Gleichheitsbedingungen dieser Konstanten genügt und der andere nur dann einen von Null verschiedenen Wert annimmt, wenn $l_{hi} \neq l_{ih}$. Das ist sehr leicht möglich, wenn wir folgende neuen Größen einführen:

$$\begin{aligned} 2L_{12} &= 2L_{21} = l_{12} + l_{21}; & 2L_{13} &= 2L_{31} = l_{13} + l_{31}; & 2L_{23} &= 2L_{32} = l_{23} + l_{32} \\ 2\rho_x &= l_{23} - l_{32}; & 2\rho_y &= l_{31} - l_{13}; & 2\rho_z &= l_{12} - l_{21}. \end{aligned}$$

Wir stellen nun die Komponenten U_x , U_y , U_z als die Summen zweier Komponenten W_x , R_x , bzw. W_y , R_y , bzw. W_z , R_z dar, derart, daß in den W -Komponenten die ρ -Glieder nicht auftreten. Schreiben wir dann noch L_{hh} statt l_{hh} ($L_{hh} = l_{hh}$), so erhalten wir folgende neuen Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} W_x &= L_{11} V_x + L_{12} V_y + L_{13} V_z \\ W_y &= L_{12} V_x + L_{22} V_y + L_{23} V_z \\ W_z &= L_{13} V_x + L_{23} V_y + L_{33} V_z \end{aligned} \right\} \text{ III} \quad \left. \begin{aligned} R_x &= \rho_z V_y - \rho_y V_z \\ R_y &= \rho_x V_z - \rho_z V_x \\ R_z &= \rho_y V_x - \rho_x V_y \end{aligned} \right\} \text{ IV}$$

wobei (wie man sich durch Addieren und Ersatz von L und ρ durch l leicht überzeugt) voraussetzungsgemäß resultiert:

$$\begin{aligned} W_x + R_x &= U_x \\ W_y + R_y &= U_y \\ W_z + R_z &= U_z. \end{aligned}$$

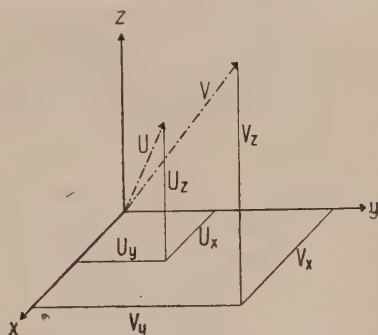


Fig. 377. Zerlegung von U und V in Komponenten parallel der x -, y - und z -Achse.

Die Tensortripleigenschaft des Gleichungssystems III, die beim Vergleich mit Seite 282 evident ist, soll alsbald näher untersucht werden. Vorher wollen wir aber das System der R-Komponenten (Gleichung IV) näher betrachten. Diese Komponenten werden offenbar Null, wenn ρ_x, ρ_y, ρ_z Nullwerte annehmen, das heißt, wenn $l_{hi} = l_{ih}$. In allen anderen Fällen sind die Komponenten im allgemeinen von Null verschieden. $R_x, R_y, R_z, V_x, V_y, V_z$ sind voraussetzungsgemäß die Komponenten nach der x-, y-, z-Achse von zwei Vektoren mit der Länge R und V. Wir können nun auch die drei Größen ρ_x, ρ_y, ρ_z als solche Komponenten eines Vektors von der Länge ρ deuten. Dann haben wir die Beziehungen: Projektion eines Vektors auf eine Achse = Differenz der Produkte der auf die beiden anderen Achsen bezogenen, mit verschiedenen Indizes versehenen Projektionen zweier Vektoren.

Die rechts stehenden Differenzen der Produkte haben eine ganz bestimmte Bedeutung, sie entsprechen nämlich dem Inhalt einer Projektion des aus den zwei Vektoren

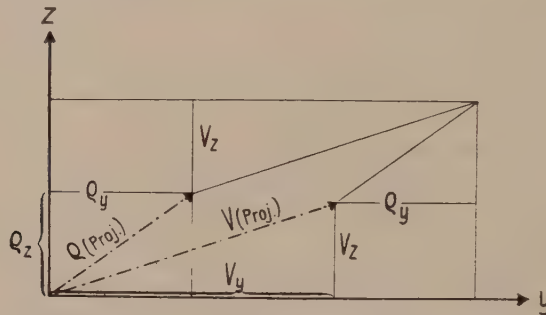


Fig. 378. $\rho_z V_y - \rho_y V_z$ ist gleich der Projektion auf die yz-Ebene des von den beiden Vektoren mit der Länge ρ und V gebildeten Parallelogrammes.

gebildeten Parallelogrammes. Bezeichnen wir den Winkel zwischen den Vektoren von der Länge ρ und V mit ω , so sind

$$\rho_z V_y - \rho_y V_z = [\rho V \sin \omega]_{yz}, \quad \rho_x V_z - \rho_z V_x = [\rho V \sin \omega]_{xz}, \quad \rho_y V_x - \rho_x V_y = [\rho V \sin \omega]_{yx},$$

wobei $[\]_{yz}$ die Projektion auf die y-z-Ebene andeutet usw.

Es genügt selbstverständlich, wenn wir diese Beziehung für ein Teilsystem beweisen. Fig. 378 stelle die Projektion der Vektoren von der Länge ρ und V und des von ihnen gebildeten Parallelogrammes auf die yz-Ebene dar. Diese Projektion enthält die Größen V_y, V_z, ρ_y, ρ_z in der Beziehung, wie sie aus der Figur hervorgeht.

Man findet nun sofort den Inhalt der Parallelogrammprojektion aus dem Inhalt des umschließenden Rechteckes weniger den zu zweien gleichen (hinsichtlich des Parallelogrammes außen stehenden) Dreiecken und den zwei Rechtecken $\rho_y V_z$. Das heißt:

$$[\rho V \sin \omega]_{xy} = (V_y + \rho_y)(\rho_z + V_z) - \rho_y \rho_z - V_y V_z - 2\rho_y V_z = \rho_z V_y - \rho_y V_z.$$

Wenn nun aber:

$$R_x = [\rho V \sin \omega]_{yz} = \text{Projektion eines Parallelogrammes auf die yz-Ebene}$$

$$R_y = [\rho V \sin \omega]_{xz} = \text{Projektion eines Parallelogrammes auf die xz-Ebene}$$

$$R_z = [\rho V \sin \omega]_{xy} = \text{Projektion eines Parallelogrammes auf die xy-Ebene,}$$

so ist nach allbekannten Projektionsregeln

$$R = \rho V \sin \omega.$$

Das heißt, R_x , R_y , R_z sind als Projektionen eines Vektors darstellbar, dessen Länge gleich ist dem (siehe Seite 109) vektoriellen Produkt zweier Vektoren. Diesen Dienst leistet nach Seite 109 der Vektor, der auf der Ebene der zwei anderen Vektoren senkrecht steht und zu dessen Charakterisierung nicht nur die Richtung und Länge, sondern auch der Umlaufssinn gehört, der bei Konstruktion des Inhaltes, das heißt der Festsetzung von ω , angewandt wurde. Das ist aber nach Seite 242 nichts anderes als die Definition eines axialen Vektors. Die Komponenten von ρ bringen zu den Komponenten der Potentialdifferenzen V einen Strömungsanteil R in Beziehung, der senkrecht steht auf der Ebene der Vektoren von der Länge ρ und V . Die ρ -Konstanten selbst bestimmen eine gewisse Verschiebung in bestimmtem Drehsinne, durch die V mit R in Zusammenhang gebracht werden kann. Von vornherein läßt sich sagen, daß im allgemeinen ein Strömungsanteil von diesem Charakter, R senkrecht zum Vektor V , klein sein wird. Eine nähere Betrachtung würde zeigen, daß bei Vorhandensein reeller Werte von ρ_x , ρ_y , ρ_z , die von einem Punkt (Quellpunkt) ausgehenden Stromlinien von Geraden abweichen und schraubenförmige Krümmung annehmen. ρ_x , ρ_y , ρ_z bezeichnet man daher als die rotatorischen Glieder der Leitung. Da der Strömungsanteil R einem axialen Vektor entspricht, läßt sich weiterhin zeigen, daß er (und somit auch ρ_x , ρ_y , ρ_z) streng in 19 von den 32 Kristallklassen verschwinden muß.

Bei einer Inversion des Koordinatensystems ändert der absolute Wert R sein Vorzeichen nicht, der rotatorische Effekt ist daher von zentrosymmetrischem Charakter. Wir brauchen somit nur die 11 Seite 72 erwähnten Gruppen zu diskutieren. Nun sind nach Seite 242 durch axiale Vektoren bestimmte Vorgänge nur in den Symmetriegruppen möglich, die einzigartige (ein- oder zweiseitige) Richtungen besitzen, parallel zu denen keine Spiegelebenen gehen. Solche Richtungen finden sich in der triklinen Gruppe (2 Klassen), der monoklinen Gruppe (3 Klassen), der pararhomboedrischen Gruppe (2 Klassen), der paratetragonalen Gruppe (3 Klassen) und der parahexagonalen Gruppe (3 Klassen) und zwar sind die Richtungen, in denen die axialen Vektoren liegen müssen (also die Richtungen von R), mit Ausnahme der triklinen Gruppe von vornherein gegeben als die Richtungen der einzigartigen Symmetrieachsen. Wir sehen somit, daß wir in einer ganzen Reihe von Kristallklassen streng und im allgemeinen in allen anderen sehr angenähert auskommen, wenn wir das Gleichungssystem III allein berücksichtigen. In der Tat sind in bezug auf die Wärmeleitung bis jetzt keine rotatorischen Effekte mit Sicherheit nachgewiesen worden, während bei der Elektrizitätsleitung ein analoger rotatorischer Effekt als Halleffekt bekannt ist. Doch ist der eigentliche oder magnetische Halleffekt von komplizierterer Art, da er über die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit durch ein Magnetfeld Auskunft gibt, also einen neuen Vektor, den des Magnetfeldes, benötigt. Deshalb ist er dann auch in Kristallen höherer Symmetrie, wie besonders Wismut (rhomboedrisch holloedrisch), wahrnehmbar. Er besteht in einer Ablenkung der Strömungslinien eines elektrischen Stromes durch ein Magnetfeld und läßt sich insofern mit unserem rotatorischen Effekt vergleichen, als bei elektrischen Vorgängen von selbst Magnetfelder entstehen, die den gleichen Effekt haben können (natürlicher Halleffekt). Nach diesen Bemerkungen können wir uns nun einzig der Diskussion des maßgebenden Formelsystemes III zuwenden.

Wir leiten aus dem Gleichungssystem III durch Quadrieren und Addieren der einzelnen Gleichungen eine Beziehung ab, von gleichem Bau wie die allgemeine Gleichung des Deformationsellipsoides auf Seite 263

$$W^2 = V_x^2(L_{11}^2 + L_{12}^2 + L_{13}^2) + V_y^2(L_{12}^2 + L_{22}^2 + L_{23}^2) + V_z^2(L_{13}^2 + L_{23}^2 + L_{33}^2) \\ + 2V_xV_y(L_{11}L_{12} + L_{12}L_{22} + L_{13}L_{23}) + 2V_yV_z(L_{12}L_{13} + L_{22}L_{23} + L_{23}L_{33}) \\ + 2V_zV_x(L_{11}L_{13} + L_{12}L_{23} + L_{13}L_{33}).$$

Sie verbindet zwei Vektoren W und V miteinander.

Nun kennt die analytische Geometrie des Raumes eine ganz analoge Gleichung von der Form:

$$\frac{1}{d^2} = x^2(A_{11}^2 + B_{12}^2 + C_{13}^2) + y^2(\dots) + z^2(\dots) + 2xy(\dots) + 2yz(\dots) + 2zx(\dots)$$

mit folgender geometrisch vektorieller Bedeutung.

x, y, z sind die Koordinaten der Punkte eines in bezug auf das beliebige, rechtwinklige Koordinatensystem durch die Konstanten A_{ik}, B_{ik}, C_{ik} bestimmten Ellipsoides. Sie stellen somit die Komponenten eines Radiusvektors dar. d ist die Normale auf die im Endpunkt dieses Radiusvektors an das Ellipsoid gelegte Tangentialebene, und der Größe nach bedeutet d die Länge der Normalen vom Ellipsoidmittelpunkt aus, also den Abstand der Tangentialfläche vom Mittelpunkt. Beziehen wir das Ellipsoid auf seine drei Hauptachsen, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{1}{d^2} = x^2[A^2] + y^2[B^2] + z^2[C^2], \quad \text{Va}$$

wobei die Hauptachsen des Ellipsoides durch

$$a = \frac{1}{\sqrt{[A]}}, \quad b = \frac{1}{\sqrt{[B]}}, \quad c = \frac{1}{\sqrt{[C]}}$$

gegeben sind.

In gleicher Weise können wir durch neue Wahl des Koordinatensystemes unsere obige Gleichung vereinfachen zu

$$W^2 = [L_{11}]^2 V_x^2 + [L_{22}]^2 V_y^2 + [L_{33}]^2 V_z^2, \quad \text{V}$$

wobei $[L_{11}], [L_{22}], [L_{33}]$ nun die Konstanten der Leitfähigkeit in Richtung der Hauptachsen des zugehörigen Ellipsoides darstellen (Hauptleitfähigkeiten). Bezeichnen wir mit $\cos \psi_1, \cos \psi_2, \cos \psi_3$ die Richtungskosinus von V , so wird

$$V_x = V \cos \psi_1; \quad V_y = V \cos \psi_2; \quad V_z = V \cos \psi_3$$

und $W^2 = V^2 ([L_{11}]^2 \cos^2 \psi_1 + [L_{22}]^2 \cos^2 \psi_2 + [L_{33}]^2 \cos^2 \psi_3).$

Daraus ist ersichtlich, daß für die Richtungen der Hauptachsen (zwei \cos -Werte = 0, einer = 1) unmittelbar gilt:

$$W(x) = [L_{11}] V(x), \quad W(y) = [L_{22}] V(y), \quad W(z) = [L_{33}] V(z).$$

Im übrigen gestattet die Analogie der Gleichung Va mit V, nach Ersatz von $\frac{1}{d} = W, A = L_{11}, B = L_{22}, C = L_{33}, x = V_x, y = V_y, z = V_z$ folgende zwei wichtigen Sätze auszusprechen:

Ist in einem Punkte eines Kristalles die Kraftrichtung V (der Kraftvektor) gegeben, so erhält man die Richtung des dazu gehörigen Strömungsanteiles (den Strömungsvektor W) durch Konstruktion einer Ellipsoidfläche mit $\frac{1}{\sqrt{[L_{11}]}}, \frac{1}{\sqrt{[L_{22}]}}, \frac{1}{\sqrt{[L_{33}]}}$ als

Halbachsen, indem man V als Radiusvektor dieses Ellipsoides betrachtet und nun die Richtung der Normalen auf die Tangentialfläche an das Ellipsoid im Endpunkt dieses Radiusvektors aufsucht. Zu einer Größe von V , die der Länge des Radiusvektors entspricht, gehört eine Größe von W , die gleich ist dem reziproken Werte der Länge der Normalen auf die Tangentialfläche vom Ellipsoidmittelpunkt aus.

Daraus ist ersichtlich, daß Kraftvektor V und Strömungsvektor W im allgemeinen in kristallinen Medien nicht zusammenfallen. Im dreiachsigen Ellipsoid

$\frac{1}{\sqrt{[L_{11}]}}, \frac{1}{\sqrt{[L_{22}]}}, \frac{1}{\sqrt{[L_{33}]}}$ tun sie das nur für die Richtungen der Hauptachsen, denn diese stehen zugleich senkrecht auf den Tangentialflächen in ihrem Endpunkt. Das Ellipsoid, welches die Vektoren anderer Richtungen einander zuordnet, heißt Tensorfläche für den Strömungsvorgang. Es bestimmt das Verhalten der Kristalle

und ist in bezug auf Lage und Symmetrie von der Kristallsymmetrie in der Weise abhängig, die schon Seite 245 und Seite 264 auseinandergesetzt wurde. (Rotationsellipsoid in wirteligen Kristallen, Kugel in kubischen Kristallen.)

Konstruiert man ein Ellipsoid, dessen Halbachsen den Quadratwurzeln aus den Hauptleitfähigkeiten direkt proportional sind, so erhält man eine Reziprokalfläche zur Tensorfläche. Man nennt sie das Hauptellipsoid¹⁾. Radiusvektor und Normale zur Tangentialfläche haben ihre Rolle vertauscht. Hat die Tensorfläche, bezogen auf die Hauptachsen, die Gleichung:

$$[L_{11}]x^2 + [L_{22}]y^2 + [L_{33}]z^2 = 1,$$

so besitzt das Hauptellipsoid die Gleichung:

$$\frac{x^2}{[L_{11}]} + \frac{y^2}{[L_{22}]} + \frac{z^2}{[L_{33}]} = 1.$$

Dieses Hauptellipsoid steht nun, wenn man der treibenden Kraft eine Potentialgröße zuordnen kann, in sehr einfacher Beziehung zu den Flächen gleichen Potentials, wenn die Strömung, von einem einzigen Punkt (Quellpunkt) ausgehend, stationären Charakter angenommen hat. Ist Φ das Potential, so werden dann

$$V_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad V_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad V_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z}.$$

Betrachten wir ein rechtwinkliges Parallelepiped mit den Hauptachsen der Leitfähigkeit als Kantenrichtungen, so treten durch die eine Begrenzungsfläche in der Zeiteinheit die Strömungen

$$W_x dy dz, \quad W_y dx dz, \quad W_z dx dy$$

ein. Durch die jeweiligen gegenüberliegenden Flächen treten aus

$$\left(W_x + \frac{\partial W_x}{\partial x} dx\right) dy dz, \quad \left(W_y + \frac{\partial W_y}{\partial y} dy\right) dx dz, \quad \left(W_z + \frac{\partial W_z}{\partial z} dz\right) dx dy.$$

Im Parallelepiped selber bleiben also zurück

$$\left(\frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{\partial W_z}{\partial z}\right) dx dy dz.$$

Stationär ist der Zustand dann, wenn Strömungseintritt = Strömungsaustritt.

Hat sich der stationäre Zustand eingestellt, so ist somit W von der Zeit unabhängig und

$$\frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{\partial W_z}{\partial z} = 0.$$

Andererseits haben wir, auf die Hauptachsen bezogen,

$$W_x = [L_{11}] V_x = -[L_{11}] \frac{\partial \Phi}{\partial x} \text{ usw.}$$

Somit

$$[L_{11}] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + [L_{22}] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + [L_{33}] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0. \quad \text{VI}$$

Aus einer solchen Gleichung lassen sich mögliche Flächen von konstantem Φ leicht finden, wenn die Differentialquotienten faktorenlos sind. Um die Faktoren zu beseitigen, führen wir die Substitutionen

¹⁾ Wir können auch vom Gleichungssystem II ausgehen und es in ähnlicher Weise zerlegen wie Gleichungssystem I. Es entsteht dann gleichfalls ein Tensortripel kombiniert mit einem axialen Vektor. Diese neue Tensorfläche fällt mit dem Hauptellipsoid zusammen, wenn der axiale Vektor verschwindet.

$$\xi = x \sqrt{\frac{K}{[L_{11}]}} \quad \eta = y \sqrt{\frac{K}{[L_{22}]}} \quad \zeta = z \sqrt{\frac{K}{[L_{33}]}}$$

ein, so daß tatsächlich

$$\frac{1}{\xi^2} = \frac{1}{K} \cdot \frac{[L_{11}]}{x^2} \text{ usw.}$$

K ist dabei lediglich ein Faktor, um ξ , η , ζ die gleiche Dimension zu geben wie x , y , z . Dann wird unsere Bedingung (VI) zu¹⁾:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \zeta^2} = 0. \quad \text{VII}$$

Durch die Substitution ist unser Raum ξ , η , ζ isotrop geworden, da eine Vertauschung der Koordinatenachsen nichts ändert.

Nennen wir

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = r^2,$$

so ist, wie man sich durch Differentiation leicht überzeugt, eine Lösung der Gleichung VII gegeben durch

$$\Phi = \frac{M}{r},$$

wo M eine Konstante ist. Das ist eine aus Analogieschlüssen wahrscheinliche Lösung, sagt sie doch, daß im isotropen Raum das Potential umgekehrt proportional der Entfernung vom Quellpunkt ist.

Die Flächen $\Phi = \text{konstant}$ sind auf $\xi\eta\zeta$ als Koordinaten bezogen Kugelflächen. Nun können wir unsere x , y , z , d. h. die gewöhnlichen Koordinaten, wieder substituieren und erhalten, da

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = K \left(\frac{x^2}{[L_{11}]} + \frac{y^2}{[L_{22}]} + \frac{z^2}{[L_{33}]} \right),$$

$$\Phi = \frac{M}{\sqrt{K \left(\frac{x^2}{[L_{11}]} + \frac{y^2}{[L_{22}]} + \frac{z^2}{[L_{33}]} \right)}}$$

Soll $\Phi = \text{konstant}$ sein (Flächen gleichen Potentials), so muß somit

$$\frac{x^2}{[L_{11}]} + \frac{y^2}{[L_{22}]} + \frac{z^2}{[L_{33}]} = \text{konstant}$$

sein, oder mit anderen Worten, die Flächen gleichen Potentials stellen Ellipsoide dar, die dem Hauptellipsoid (siehe Seite 329) ähnlich und gleich gelegen sind.

Die abgeleiteten Gleichungen haben über den speziellen Charakter des Strömungsvorganges nichts vorausgesetzt. Lediglich im letzten Teil ist angenommen worden, daß sich die treibende Kraft V proportional einer Potentialdifferenz verhält. Die erläuterten Gesetzmäßigkeiten gelten daher beispielsweise sowohl für die Elektrizitätsleitung als auch für die Wärmeleitung. Indessen ist dem homogen linearen Charakter

$$\begin{aligned} 1) \text{ Es ist } \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} &= \frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \xi} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2}. \end{aligned}$$

$$\text{Nun ist aber} \quad \frac{\partial x}{\partial \xi} = \sqrt{\frac{[L_{11}]}{K}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} = 0,$$

$$\text{somit} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} = \frac{[L_{11}]}{K} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{K}{[L_{11}]} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2}.$$

Analoges gilt für die zwei anderen Glieder, woraus resultiert

$$K \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \zeta^2} \right] = 0.$$

der Gleichungssysteme II und III entsprechend die allgemeine Annahme gemacht, daß es sich um zentrosymmetrische Vorgänge handelt. Man hat weder für die Elektrizitätsleitung noch für die Wärmeleitung Grund, an der Richtigkeit dieser Voraussetzung zu zweifeln.

Wir wollen nur die Wärmeleitung¹⁾ etwas näher betrachten. Die Leitfähigkeiten in Richtung der drei Haupttensoren heißen thermische Hauptleitfähigkeiten oder thermische Leitfähigkeiten in Richtung der Hauptachsen. Wir bezeichnen sie mit $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ in der Seite 328 erläuterten Bedeutung.

Es entspricht also $\lambda_1 = [L_{11}]$, $\lambda_2 = [L_{22}]$, $\lambda_3 = [L_{33}]$ unserer allgemeinen Darstellung.

Die Spezialisierung auf die einzelnen Kristallklassen erfolgt nun wieder nach genau den gleichen Prinzipien, wie sie auf Seite 245 und 264 auseinandergesetzt worden sind. Es folgt daraus, daß sich senkrecht zur Hauptachse wirteliger Kristalle die Wärme nach allen Richtungen gleich rasch fortpflanzt und daß in kubischen Kristallen überhaupt keine Richtungsverschiedenheiten wahrnehmbar sind.

Die treibende Kraft bei der Wärmeleitung ist durch die Temperaturdifferenz in der betreffenden Richtung gegeben unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Wärmefluß von höheren nach tieferen Temperaturen erfolgt. Die Temperatur übernimmt die Rolle eines Potentials²⁾.

Lassen wir in einem Kristall von einem Punkte aus (Quellpunkt) Wärme nach allen Richtungen strömen, so werden nach einer bestimmten Zeit die Punkte gleicher Temperatur (d. h. gleichen Potentials) die Oberfläche eines Ellipsoides bilden. Die Isothermenflächen sind Ellipsoide, die sich wiederum nach der Kristallsymmetrie aus dreiachsigen Ellipsoiden zu Rotationsellipsoiden oder (kubisches System) zu einer Kugel spezialisieren. Die allgemeine Gleichung dieser Ellipsoide, auf die Hauptachsen bezogen, lautet:

$$\frac{x^2}{\lambda_1} + \frac{y^2}{\lambda_2} + \frac{z^2}{\lambda_3} = D.$$

D hängt ab von der Wärmemenge, die der Quellpunkt liefert, und von der Isotherme, die wir betrachten wollen, und ist außerdem umgekehrt proportional der absoluten Wärmeleitfähigkeit. Die Isothermenflächen stellen somit Ellipsoide dar, die einem Ellipsoid mit den Hauptachsen $\sqrt{\lambda_1}, \sqrt{\lambda_2}, \sqrt{\lambda_3}$ in Gestalt und Orientierung ähnlich sind.

Man erkennt sofort, daß dies nichts anderes bedeutet als die Übertragung des Seite 329 f. allgemein bewiesenen Satzes auf die Wärmeleitung.

¹⁾ Hierbei beschränken wir uns, da rotatorische Effekte bis jetzt nicht nachgewiesen wurden, auf die durch das Tensortripel bestimmten Eigenschaften.

²⁾ Dabei bestehen die Seite 329 erläuterten Beziehungen zwischen V und Φ .

Währenddem die direkte Bestimmung der inneren Leitfähigkeiten (*Tuchschmidt*, *Weber*, *Lees*) technisch auf große Schwierigkeiten stößt, ist eine Berechnung der Verhältnisse $\lambda_1 : \lambda_2 : \lambda_3$ aus Isothermenfiguren relativ einfach. Eine beliebige Schnittfläche (diametral gelegt) schneidet aus einem Ellipsoid eine Ellipse als Schnittfigur heraus. Im dreiachsigen Ellipsoid gibt es (s. Seite 291) zwei Ebenen, für welche die Schnittellipse zum Kreis wird, im Rotationsellipsoid findet sich senkrecht zur Hauptachse (kristallographisch also auf der Basisebene) eine kreisförmige Schnittfigur. Diese Isothermenschnittfiguren lassen sich nun nach *Sénarmont* direkt bestimmen. Es wird die flächenhafte Wärmeausbreitung in einer dünnen Platte bei punktförmiger Wärmequelle wie folgt sichtbar gemacht. Die dünne Platte wird in der Mitte durchbohrt und beiderseits mit einer dünnen Wachsschicht überzogen. In das Loch wird ein Draht eingeführt, der am andern Ende erhitzt wird. Durch die Wärmeleitung in der Kristallplatte beginnt das Wachs, nach außen fortschreitend, zu schmelzen. Die Schmelzgrenze stellt in jedem Moment eine Isothermenkurve dar. Hat die Kurve die gewünschte Größe, so wird die Erwärmung unterbrochen. Dann schreitet das Erstarren von außen nach innen fort, wobei die Schmelzgrenze als kleiner Wulst sichtbar wird. *Röntgen* hat andererseits folgendes Verfahren angegeben. Die gereinigte und polierte Fläche wird behaucht und eine erhitzte metallische Spitze darauf gesetzt. Dann verdunstet die Hauchschicht in der Umgebung der Spitze, die Verdunstungsgrenze wandert isotherm nach außen. Unterbricht man den Versuch und bestreut die Platte mit Lycopodiumpulver, so bleibt dieses an den mit Hauch noch bedeckten Stellen haften, währenddem es an den hauchfreien Stellen durch Abklopfen leicht entfernt werden kann. Die Grenze gibt scharf die Isotherme an. Untersucht man die Isothermenkurven nach diesen Methoden auf Hauptschnittebenen des Ellipsoides, so läßt sich aus den Halbachsen der Ellipse das Verhältnis zweier Hauptleitfähigkeiten berechnen, es entspricht dem Verhältnis der Quadrate der Halbachsen.

Über die Verhältnisse der Halbachsen solcher Ellipsen und der daraus abgeleiteten Leitfähigkeiten mögen folgende Zahlen Aufschluß geben.

Rhombisches System in Richtung der Hauptachsen,
die zugleich den kristallographischen Achsen entsprechen:

Baryt . . .	a : b : c	1,064 : 1 : 1,027	$\lambda_1 : \lambda_2 : \lambda_3 = 1,10 : 1 : 1,05$
Coelestin . .		1,037 : 1 : 1,083	1,075 : 1 : 1,17

Wirtelige Kristalle

Hexagonal:	Beryll . .	a : c = 0,90	$\lambda_1 : \lambda_2 = 0,81$
	Apatit . .	= 0,96	= 0,92
Tetragonal:	Rutil . .	= 0,80	= 0,64
	Zirkon . .	= 0,90	= 0,81
Trigonal:	Calcit . .	= 0,913	= 0,835
	Quarz . .	= 0,762	= 0,580
	Turmalin .	= 1,15	= 1,32

Absolute Werte der Leitfähigkeit demonstrieren folgende Zahlen (Grammkalorien bei Temperaturgefälle 1° pro 1 cm und 1 cm^2 Querschnitt in Minute)

Kupfer . . . $\lambda = 55$

Steinsalz . . . $\lambda = 0,6$

Calcit (nach *Tuchschmidt*) $\lambda_1 = 0,472$; $\lambda_2 = 0,576$, daraus Verhältnis 0,82

Quarz (nach *Tuchschmidt*) $\lambda_1 = 0,957$; $\lambda_2 = 1,576$, daraus Verhältnis 0,61.

Die Leitfähigkeiten sind also zum Teil sehr verschieden und geben Veranlassung, gute von schlechten Wärmeleitern zu unterscheiden. Quarz, der ein relativ hohes, wenn auch von der Richtung stark abhängiges absolutes Wärmeleitvermögen besitzt, fühlt sich daher im Sommer relativ kalt an.

Es bedarf kaum des Hinweises, daß die Betrachtung der Wärmeleitung und der Elektrizitätsleitung in Kristallen als Strömungsvorgang rein phänomenologische Bedeutung hat. Mit Hilfe dieses Bildes können wir die erkennbaren Abhängigkeitsbeziehungen von der Richtung verstehen, der stattfindende Elementarprozeß jedoch wird von der Vorstellung einer Strömung wesentlich verschieden sein. Auch hier muß also ergänzend (und letzten Endes einzig bestimmend) die atomistische und kristallstrukturelle Betrachtung eingeführt werden. Allein, wenn man das versucht, so zeigt sich sehr bald, daß den unter dem Gesichtspunkt des Strömungsproblems betrachteten Vorgängen keine durchgehende Selbständigkeit zukommt. Es muß angenommen werden, daß hier (wenigstens zu einem erheblichen Teil) Prozesse mitspielen, die mit einer weiteren Gruppe von Vorgängen, denen der Strahlung, in enger Beziehung stehen (Leitung der Wärme beispielsweise durch innere Wärmestrahlung).

Am ehesten läßt sich mit dem Strömungsbild noch das Verhalten der sogenannten metallischen Leiter parallelisieren. Man führt hier die Erscheinungen der elektrischen Leitung auf mehr oder weniger frei bewegliche Elektronen zurück, deren Geschwindigkeit bestimmbar ist. Auch die Wärmeleitung steht mit dieser Elektronenbeweglichkeit und den von den Elektronen auf die Atome ausgeübten Stößen im Zusammenhang.

Neben der Elektronenleitung kommt aber in manchen Fällen auch eine elektrolytische Leitung in Frage, das heißt ein Ladungstransport durch Ionen. Nur wird es hier sehr schwer zu unterscheiden sein, ob diese Leitfähigkeit nicht durch kleine, nicht im Raumgitter angeordnete Beimengungen verursacht wird.

Warburg, Tegetmaier, Lorenz, Dölter, Haber, Bäckström, Curie haben sich neben vielen anderen um diese Frage bemüht. Ihre Ergebnisse machen es immerhin wahrscheinlich, daß manche Kristalle aus Ionen aufgebaut sind (s. Seite 273).

Die Wärmeleitung findet in nicht metallischen Leitern vermutlich durch innere Strahlung statt.

Bevor wir jedoch an Beispielen die spezielle Form von Strahlungsgesetzen in kristallisierter Materie diskutieren, sei auf einige untergeordnete Phänomene aufmerksam gemacht, die mit dem Strömungsproblem im Zusammenhang stehen oder doch zur Darstellung die Kombination zweier Vektoren oder eines Vektors benötigen. Am natürlichsten schließen sich den bereits genannten Erscheinungen die der Thermo-

elektrizität an. Erwärmt man die Lötstelle zweier verschiedener metallischer Leiter und verbindet die freien Enden mit einem Galvanometer, so kann man feststellen, daß ein elektrischer Strom von dem einen zum andern Metall fließt. Durch Temperaturdifferenzen (einen Vektor) ist somit im System der metallischen Leiter eine ebenfalls gerichtete elektromotorische Kraft entstanden. Die Erscheinungen sind umkehrbar und führen zur Erzeugung sogenannter *Peltierscher* Wärme durch elektrische Ströme. Schneidet man nun in zwei verschiedenen Richtungen aus einem metallischen Kristalle Stäbe, so verhalten sich diese gegeneinander wie zwei verschiedene Leiter; thermoelektrische Ströme sind erzeugbar. Besonders Wismut und Antimon sind von *Svanberg* u. a. zu derartigen Versuchen benutzt worden. Theoretisch ergibt sich, daß zwischen dem auf ein rechtwinkliges Achsenkreuz bezogenen Komponenten der elektromotorischen Kraft eines in einem Normalmetall eingebetteten Kristalles und den Komponenten des Temperaturgefälles eine Beziehung von der Form der Gleichung II (Seite 325) bestehen muß und ebenso zwischen den Strömungskomponenten und den durch sie erzeugten Wärmekomponenten (den *Peltierschen* Wärmen).

b) Die magnetische und elektrische Induktion

Nicht so unmittelbar ist ersichtlich, daß folgende Gruppe von Erscheinungen durch ähnliche Ansätze behandelt werden kann. Schneidet man aus einem einheitlichen Kristall äußerlich gleich begrenzte Platten oder Stäbchen in verschiedenen Richtungen und hängt sie an einem Kokonfaden in ein Magnetfeld, so stellen sie sich im allgemeinen in bestimmter und je nach Orientierung des Stäbchens verschiedener Weise zu den Kraftlinien des Magnetfeldes ein. Bringt man eine Kugel des einheitlichen Kristalles in gleicher Weise in ein Magnetfeld, so erfährt auch sie im allgemeinen ein Drehmoment und nimmt eine orientierte Lage zu den Kraftlinien ein (*Poisson, Plücker, Faraday, Knoblauch, Tyndall, Beer, Thomson*). Es handelt sich um die Erscheinung einer magnetischen Induktion, und das spezielle Verhalten der Kristallpräparate benötigt zum Verständnis des Hinweises auf ähnliche Erscheinungen bei isotropem Material. Schneidet man aus einer quasi-isotropen Masse (regellosem Kristallaggregat) Stäbchen und hängt diese frei beweglich zwischen die Pole eines Magnetes, so kann man zwei Fälle der Einstellung unterscheiden.

Erstens das Stäbchen stellt sich axial, das heißt in die Verbindungsrichtung der Pole. Dann zeigen die (etwa durch Eisenfeilicht sichtbar gemachten) Kraftlinien des Magnetfeldes eine Ablenkung gegen das Stäbchen, sie sind in diesem enger geschart. Solche Körper heißen paramagnetisch.

Oder zweitens das Stäbchen stellt sich senkrecht zur Verbindungslinie der Pole, wird also abgestoßen. Die Kraftlinien des Magnetfeldes sind dann in dem Körper weniger dicht geschart als in der umgebenden Luft. Solche Körper werden als diamagnetisch bezeichnet. Folgendes Bild von *Faraday* läßt nun sofort die Analogie mit einem Strömungsvorgang erkennen. Wir können von einem längs der Kraftlinien wirkenden Kraftfluß sprechen, dem ein Körper einen gewissen Widerstand entgegensetzt. Paramagnetische Körper sind dann solche, bei denen dieser Widerstand kleiner ist als im leeren Raum (oder der umgebenden Luft). Sie besitzen eine größere Leitfähigkeit. Diamagnetische Körper besitzen für den magnetischen Kraftfluß einen größeren Widerstand als der leere Raum oder die Luft, eine geringere Leitfähigkeit. Die Stäbchen stellen sich nun so ein, daß dem Kraftfluß der geringste Widerstand dargeboten wird. Nennt man den Quotienten $\frac{\text{Dichte der Kraftlinien im Körper}}{\text{Dichte der Kraftlinien im leeren Raum}}$ die magnetische Permeabilität μ , so ist für paramagnetische Körper $\mu > 1$. (Ist μ bedeutend größer als 1, wie z. B. bei Magnetit, so nennen wir den Körper auch etwa ferromagnetisch.) Für diamagnetische Körper ist $\mu < 1$.

Wenn nun Kristallkugeln im homogenen magnetischen Kristallfeld eine bestimmte Einstellung einnehmen, so bedeutet dies, daß im allgemeinen die Kristalle, seien sie nun an sich para- oder diamagnetisch, in verschiedenen Richtungen dem magnetischen Kraftfluß einen verschiedenen Widerstand entgegensetzen.

Schon *Plücker* gelang es zu zeigen, daß Kugeln rhombischer, monokliner und trikliner Kristalle zwei indifferente Aufhängungsrichtungen besitzen, wirtelige Kristalle eine und kubische Kristalle unendlich viele. Senkrecht zu diesen Aufhängungsrichtungen müssen somit die Widerstände oder Leitfähigkeiten gleich groß sein, der Schnitt durch eine Figur, welche diese Größe als Radienvektoren enthält, muß senkrecht zu den indifferenten Aufhängungsrichtungen ein Kreis sein. Das machte es sehr wahrscheinlich, daß die Abhängigkeit von der Richtung durch ein Tensortripel beschreibbar ist. Denn dann ist die besagte Figur ein Ellipsoid, das als dreiachsiges im triklinen, monoklinen und rhombischen Kristallsystem zwei Kreisschnittebenen, in den wirteligen Kristallen als Rotationsellipsoid eine Kreisschnittebene und in kubischen Kristallen als Kugel unendlich viele Kreisschnittebenen besitzt.

Zu den gleichen Resultaten führte die theoretische Untersuchung von *Thomson*, die, entsprechend dem oben benutzten Bilde von *Faraday*, von den gleichen Prinzipien ausgehen konnte, die Seite 325—331 erläutert wurden. Durch ein magnetisches Feld \mathfrak{H} ,

das als Vektor in Rechnung zu stellen ist¹⁾, wird in einem Punkt P eines Körpers eine die Leitung des Kraftflusses ermöglichende Intensität der Magnetisierung oder ein sogenanntes magnetisches Moment M erzeugt.

Das magnetische Moment eines Magneten wird durch das Produkt aus freiem Magnetismus an den Polen (Polstärke) mit dem Polabstand gemessen, ist also an der Stelle P eines Körpers ebenfalls eine Vektorgroße. Das Verhältnis des magnetischen Momentes eines Volumenelementes zu dem Volumenelement ergibt die Intensität der Magnetisierung.

Nennen wir M_x, M_y, M_z die Komponenten des magnetischen Momentes im Punkt P (rechtwinkliges Achsenkreuz x, y, z) und ebenso H_x, H_y, H_z die Komponenten der in diesem Punkte wirksamen Feldstärke, so schreibt sich die Grundgleichung von Seite 325

$$\begin{aligned} M_x &= \kappa_{11} H_x + \kappa_{12} H_y + \kappa_{13} H_z \\ M_y &= \kappa_{21} H_x + \kappa_{22} H_y + \kappa_{23} H_z \\ M_z &= \kappa_{31} H_x + \kappa_{32} H_y + \kappa_{33} H_z. \end{aligned}$$

Aus der gerechtfertigt erscheinenden Annahme der vollen Umkehrbarkeit des Vorganges kann von vornherein geschlossen werden, daß

$$\kappa_{12} = \kappa_{21} \quad \kappa_{13} = \kappa_{31} \quad \kappa_{23} = \kappa_{32}.$$

Nach Seite 327 fehlen dann rotatorische Komponenten, und der Gesamtvorgang ist durch ein Tensortripel darstellbar.

Die sechs Parameter $\kappa_{11}, \kappa_{22}, \kappa_{33}, \kappa_{12}, \kappa_{13}, \kappa_{23}$ heißen die Konstanten der magnetischen Suszeptibilität oder die Magnetisierungszahlen bezogen auf das umgebende Medium des leeren Raumes, dem meist der Luftraum praktisch gleichgesetzt werden kann.

Aus den Erörterungen von Seite 328 folgt nun unmittelbar, daß ein Ellipsoid²⁾ die Tensorfläche) von der auf seine Hauptachsen bezogenen Gleichung

$$[\kappa_{11}]x^2 + [\kappa_{22}]y^2 + [\kappa_{33}]z^2 = 1$$

gestattet, jedem Vektor der magnetischen Feldstärke den Vektor des zugehörigen magnetischen Momentes zuzuordnen. $[\kappa_{hh}]$ sind die Hauptsuszeptibilitäten oder die Hauptmagnetisierungszahlen. Ihre Richtungen nennt man die Hauptmagnetisierungsachsen. Das Ellipsoid selber heißt das magnetische Induktionsellipsoid.

Im triklinen, monoklinen, rhombischen Kristallsystem, wo das Ellipsoid dreiaxsig ist, gibt es nur drei Richtungen, die Richtungen der Hauptachsen, für welche die Richtung der Kraftlinien mit der Richtung der Magnetisierung zusammenfällt. Für diese Richtungen ist $M_1 = [\kappa_{11}]H_1$, $M_2 = [\kappa_{22}]H_2$, $M_3 = [\kappa_{33}]H_3$. Man ersieht daraus, daß die Hauptsuszeptibilitäten Koeffizienten sind, mit denen man die magnetische Kraft eines homogenen Magnetfeldes multiplizieren muß, um die Intensität der Magnetisierung einer aus dem Kristall geschnittenen Kugel zu erhalten, wenn die ent-

¹⁾ \mathfrak{H} ist nach Richtung und Größe die in einem Punkte P vorhandene magnetische Feldstärke. Sie wird definiert als die Kraft, welche in diesem Punkt auf den Einheitspol (mit der Polstärke $m = 1$) ausgeübt wird. Sie ist, wenn die Kraftlinien im leeren Raum von einem Pol mit der Polstärke m_1 ausgehen, der Größe nach $\frac{m_1}{r^2}$, wo r die Entfernung vom Pol darstellt. Sie ist im leeren Raum auch gleich der Dichte der Kraftlinien, wenn man annimmt, daß von einem Pol der Stärke m total $4\pi m$ Kraftlinien austreten.

²⁾ Ein Ellipsoid resultiert als Tensorfläche nur dann, wenn entweder alle $[\kappa]$ positiv oder alle $[\kappa]$ negativ sind. Bis jetzt sind (sofern von ausgesprochen ferromagnetischen abgesehen wird) mit Sicherheit keine sich anders verhaltenden Kristalle gefunden worden. Die mit positiven Magnetisierungszahlen sind para-, die mit lauter negativen Magnetisierungszahlen diamagnetisch.

sprechende Hauptachse den Kraftlinien parallel ist. Die Spezialisierung des magnetischen Induktionsellipsoides hat naturgemäß wieder so zu erfolgen, wie Seite 264 dargetan wurde.

Denken wir uns die Kugel im homogenen magnetischen Feld, so ist zu berücksichtigen, daß die in einem Punkt der Kugel wirksame magnetische Feldstärke einmal von der induzierenden Wirkung des äußeren Magnetfeldes, dann aber auch von der Wirkung der Umgebung des Punktes abhängt. Es setzt sich also die wirksame Feldstärke aus zwei Vektoren \mathfrak{H}_0 und \mathfrak{H}_k zusammen, und die Komponenten H_x, H_y, H_z bestehen ebenfalls aus je zwei Teilen. Nun übt eine homogen erregte Kugel auf innere Punkte ein räumlich konstantes Feld aus, und das zugehörige Potential φ_i läßt sich berechnen zu

$$\varphi_i = \frac{4\pi}{3} (M_x x + M_y y + M_z z),$$

wo M_x, M_y, M_z die Komponenten des inneren magnetischen Momentes sind.

Es sind daher die H_1, H_2, H_3 , bezogen auf die Hauptachsen, zusammengesetzt aus H_{01}, H_{02}, H_{03} , den äußeren Komponenten der Feldstärke, und aus den aus dem inneren Potential ableitbaren Komponenten von \mathfrak{H}_k :

$$M_1 = [\kappa_{11}] \left(H_{01} - \frac{4}{3} \pi M_1 \right), \quad M_2 = [\kappa_{22}] \left(H_{02} - \frac{4}{3} \pi M_2 \right), \quad M_3 = [\kappa_{33}] \left(H_{03} - \frac{4}{3} \pi M_3 \right)$$

oder

$$M_1 = \frac{H_{01} [\kappa_{11}]}{1 + \frac{4}{3} \pi [\kappa_{11}]} \text{ usw.}$$

Nennt man $\frac{[\kappa_{11}]}{1 + \frac{4}{3} \pi [\kappa_{11}]}$ $= [(\kappa_{11})]$ usw., so erhält man neue individuelle Para-

meter von der Eigenschaft der Hauptmagnetisierungszahlen.

Man nennt nun andererseits

$$H_1 + 4\pi M_1, \quad H_2 + 4\pi M_2, \quad H_3 + 4\pi M_3$$

die Komponenten der magnetischen Induktion oder Polarisierung in den magnetischen Hauptrichtungen und bezeichnet die Größen mit B_1, B_2, B_3 ; sie gehören einem Vektor \mathfrak{B} an. Da $M_1 = [\kappa_{11}] H_1$ usw. ist, erhält man

$$B_1 = (1 + 4\pi [\kappa_{11}]) H_1, \quad B_2 = (1 + 4\pi [\kappa_{22}]) H_2, \quad B_3 = (1 + 4\pi [\kappa_{33}]) H_3.$$

Wie man sich leicht überzeugt, haben die Koeffizienten dieser drei Gleichungen die Eigenschaften der Seite 335 erwähnten Permeabilität μ^1). Ist kein induzierter

¹⁾ Nach der Fußnote auf Seite 336 entsprechen die Glieder $4\pi M_1$ usw., auf den Vektor \mathfrak{M} bezogen, der Kraftliniendichte, die durch die magnetische Induktion hinzugekommen ist. Das Verhältnis

$$\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{H}} = \mu \text{ ist somit} = \frac{\text{Kraftliniendichte im Körper}}{\text{Kraftliniendichte im leeren Raum}}.$$

Den Strömungslinien im Körper entsprechen die Induktionslinien \mathfrak{B} ; man kann von einem Induktionsfluß sprechen.

Im Kristall spielt also \mathfrak{B} die gleiche Rolle wie \mathfrak{H} im Vakuum. Statt der Kraftlinien haben wir hier die Induktionslinien. Denken wir uns den Raum um einen Pol m_1 mit einem isotropen Körper von der allseitig gleichen Konstante μ erfüllt, so ist jetzt in einem Punkt P im Abstand r vom Pol die Feldstärke gegeben durch

$$K = \frac{1}{\mu} \frac{m_1}{r^2}.$$

Es sei noch erwähnt, daß, wie aus den Gleichungen ohne weiteres hervorgeht, die Magnetisierung $M = \frac{\mu - 1}{4\pi} H$ ist.

Körper vorhanden, so werden sie $= 1$; ist im Körper erhöhter Kraftfluß zu konstatieren, so werden sie größer als 1 usw. Man bezeichnet sie daher als $[\mu_{11}]$, $[\mu_{22}]$, $[\mu_{33}]$ und nennt sie die Hauptpermeabilitäten oder die Konstanten der magnetischen Durchlässigkeiten in Richtung der Hauptachsen. Sie charakterisieren die magnetischen Eigenschaften eines Kristalls ebensogut wie die magnetischen Suszeptibilitäten. Auch sie bestimmen ein Ellipsoid.

Durch diese Charakteristik des magnetischen Verhaltens von Kristallen wird nun die orientierte Einstellung frei beweglicher Kugeln im homogenen magnetischen Kraftfeld verständlich. Wie die Stäbchen quasiisotroper Substanzen ein Drehmoment erfahren, so im allgemeinen auch die Kristallkugeln, sofern sie senkrecht zur Aufhängerichtung und parallel dem Kraftliniendurchgang verschiedene Magnetisierungsintensitäten besitzen.

Das Drehmoment läßt sich berechnen. Eine um den Mittelpunkt völlig frei bewegliche Kugel wird nur dann im Gleichgewicht sein, wenn eine der Hauptachsen der Magnetisierung mit der Richtung der Kraftlinien zusammenfällt. Es herrscht bei paramagnetischen Körpern stabiles Gleichgewicht, wenn diese Richtung dem größten (positiven) $[\chi]$ -Wert entspricht. Bei diamagnetischen Körpern entspricht dem kleinsten $[\chi]$ -Wert, die ja alle negativ sind, die größte Durchlässigkeit, also stellt sich im stabilen Gleichgewicht diese Richtung den Kraftlinien parallel. Im indifferenten Gleichgewicht befindet sich eine Kugel, die in Richtung senkrecht zu den Kreisschnittebenen des Ellipsoides aufgehängt ist. Diese Richtungen heißen die magnetischen Achsen der Isotropie. Wie schon bei Besprechung des Deformationsellipsoides (Seite 291) dargetan wurde und bei Untersuchung der optischen Verhältnisse noch einmal erläutert werden soll, halbieren die größte und kleinste Hauptachse eines dreiaxigen Ellipsoides die Winkel zwischen den Achsen der Isotropie. Man sagt nun, Kristalle seien von magnetisch positivem Charakter, wenn die Hauptachse der stärksten Magnetisierung den spitzen Winkel, den die zwei Achsen der Isotropie bilden, halbiert. Magnetisch negativer Charakter kommt den Kristallen zu, bei denen die Achse der kleinsten Magnetisierung diese Rolle übernimmt. Wie später in der Kristalloptik dargetan wird, steht es mit dieser Bezeichnung in Übereinstimmung, wenn bei wirteligen Kristallen mit einem Rotations-Induktionsellipsoid diejenigen positiv genannt werden, deren mit der c-Achse zusammenfallende Ellipsoidhauptachse der Achse größter Magnetisierung entspricht. Das Induktionsellipsoid erscheint dann als gestrecktes Rotationsellipsoid. Ist es abgeplattet, so heißt der Kristall magnetisch negativ. Danach können wir auch sagen, daß ein wirteliger Kristall sich dann mit der c-Achse, das heißt der Hauptachse des Rotationsellipsoides parallel zu den Kraftlinien stellen wird, wenn er paramagnetisch positiv oder diamagnetisch negativ ist. Die c-Achse wird in der stabilen Lage senkrecht zu den Kraftlinien stehen, wenn der Kristall paramagnetisch negativ oder diamagnetisch positiv ist. Experimentell ergibt sich, daß beispielsweise Siderit paramagnetisch +, Turmalin, Beryll, Dioptas, Vesuvian paramagnetisch —, Calcit, Natronsalpeter, Wulfenit diamagnetisch +, Wismut, Antimon, Arsen, Eis, Zirkon diamagnetisch — sind. Schon kleine Beimengungen von FeCO_3 zu CaCO_3 ändern den magnetischen Charakter und zeigen, daß derartige Untersuchungen ohne Analyse des Materiales nur zweifelhaften Wert besitzen.

Die Angabe der absoluten Werte von $[\chi]$ erfolgt im C-G-S-System; meistens beziehen sie sich auf Luft und nicht auf den leeren Raum als Außenraum. Die $[\chi]$ -Werte sind bei den meisten Kristallen nur unmerklich von den $([\chi])$ -Werten verschieden, da es sich um absolut kleine Zahlen handelt. Sie werden daher gegeneinander vertauscht. Unterscheiden muß man, ob die (dimensionslosen) Parameter sich auf die Volumeneinheit oder die Masseneinheit beziehen.

Einige Daten, bezogen auf Luft als Außenraum, seien nach den Untersuchungen von *Kinoshita* und *Finke* mitgeteilt.

1. Monokline Kristalle. *Adular*.

In der (010)-Ebene liegen zwei Hauptachsen mit den auf die Masseneinheit bezogenen Hauptmagnetisierungszahlen:

$$[\kappa_{11}] = -27,8 \cdot 10^{-7} \text{ und } [\kappa_{22}] = -25 \cdot 10^{-7}.$$

$[\kappa_{11}]$ bildet mit der a-Achse den Winkel von $-13^\circ 20'$. $[\kappa_{33}]$ parallel der b-Achse $= -20,6 \cdot 10^{-7}$.

2. Rhombische Kristalle.

Auf die Masseneinheit bezogen:

$[\kappa]$ parallel kristallographisch	a	b	c	
Coelestin	- 3,42	- 3,14	- 3,59	} alles multipliziert mit 10^{-7}
Aragonit	- 3,92	- 3,87	- 4,44	

3. Wirtelige Kristalle.

$[\kappa]$	Volumeneinheit		Masseneinheit		
	$\perp c$	$\parallel c$	$\perp c$	$\parallel c$	
Calcit	- 9,87	- 11,0	- 3,64	- 4,06	} Werte in 10^{-7}
Dolomit	+ 22,6	+ 35,0	+ 7,88	+ 12,1	
Quarz	- 12,2	- 12,4	- 4,61	- 4,66	
Turmalin	+ 34,7	+ 23,2	+ 11,2	+ 7,48	
Apatit	- 8,45	- 8,45	- 2,64	- 2,64	

4. Kubische Kristalle.

	Steinsalz	Bleiglanz	Fluorit	Pyrit	
κ pro Volumeneinheit	- 8,16	- 26,3	- 20,0	+ 33,7	} $\times 10^{-7}$
κ pro Masseneinheit	- 3,76	- 3,50	- 6,27	+ 6,66	

Wie wichtig chemische Analyse und Untersuchungen auf Beimengungen sind, zeigen die Daten, welche *Wilson* an Glimmern erhalten hat. Sie schwanken für Richtungen parallel der Spaltbarkeit (pro Volumeneinheit) von $11300 \cdot 10^{-6}$ bis $10 \cdot 10^{-6}$. Senkrecht zur Spaltbarkeit ist die Suszeptibilität immer geringer, doch ebenso schwankend.

Aus der Kleinheit der positiven oder negativen $[\kappa]$ -Werte folgt ohne weiteres, daß sich die $[\mu]$ -Werte nur sehr wenig von 1 unterscheiden.

Das gilt nicht mehr für jene Stoffe wie Magnetit Fe_3O_4 , Magnetkies FeS usw., die ferromagnetisch sind. Hier ist μ auch keine Konstante, sondern sowohl von der Feldstärke als der Behandlung und Vorbehandlung abhängig. Trotzdem übrigens Magnetit kubisch kristallisiert, zeigt er in verschiedener Richtung eine verschiedene Magnetisierungsintensität (*Weiß*) und hier, wie an Magnetkies, konnte gezeigt werden, daß die Magnetisierung nur bis zu einem gewissen Sättigungsgrad möglich ist. Fallen auch diese eigentlichen ferromagnetischen Stoffe aus der Reihe der Gesetzmäßigkeiten heraus, so gaben sie doch den Anstoß zur Aufstellung einer molekularen, bzw. atomistischen Theorie des Magnetismus. Seit *Weber* (1880) dachte man sich, daß im Kristall irgendwelche kleinsten Bausteine Magnetcharakter besitzen und daß die Magnetisierung lediglich eine Parallelrichtung der Pole zur Folge hat.

Die magnetische Suszeptibilität, die nach *Curie* der absoluten Temperatur ungefähr umgekehrt proportional geht, zeigt (*Langevin*), daß die Ordnung durch die Temperaturbewegung gestört wird. Der Endzustand entspricht dem Gleichgewichtszustand zwischen dem Orientierungsbestreben der Teilchen oder ihrer magnetischen Kraftfelder und den übrigen Kräften. Bei sehr tiefen Temperaturen konnten *Weiß* und *Kammerlingh Onnes* nachweisen, daß die molekularen magnetischen Momente ganz-

zahlige Vielfache eines bestimmten Momentes, des Magnetons, sind, daß also auch die magnetische Kraft quantenhaft aufgenommen wird. Ein und dieselbe Atomart kann in Verbindungen, in denen sie in verschiedener Wertigkeit auftritt, eine verschiedene Anzahl Magnetonen besitzen; immer aber ist es eine ganze Zahl.

Die neuere Atomforschung sieht, worauf schon mehrfach aufmerksam gemacht wurde, die Atome als eine Art Planetensystem an. Um einen elektrisch positiv geladenen Kern kreisen negativ geladene Elektronen. Wegen der bekannten Beziehung zwischen elektrischen und magnetischen Feldern ist die Möglichkeit magnetischer Feldwirkung vorhanden, und es ist der neueren theoretischen Physik (*Pauli, Sommerfeld*) gelungen, die Beziehung zwischen dem magnetischen Verhalten der Atome und ihrer übrigen Energiebetätigung (z. B. Quantentheorie Seite 255) in großen Zügen klarzustellen.

An Stelle des groben Bildes kleiner, eigentlicher Magneten tritt das Bild des komplizierten elektromagnetischen Systemes, das wir Atom nennen, und das im Magnetfeld bestimmt gerichtete magnetische Polarisation erleidet. Der Gesamteffekt führt zu den oben besprochenen phänomenologisch wahrnehmbaren Erscheinungen.

Dem magnetischen Verhalten entspricht, wenn wir vom Ferromagnetismus absehen, das Verhalten der Kristalle im elektrischen Feld. Neu kommt hinzu, wie wir früher sahen, daß die Kristalle zugleich Leiter der Elektrizität sein können. Dadurch komplizieren sich insbesondere die experimentellen Untersuchungen, indem man die Leitungsströme von den Influenz- oder Induktionserscheinungen trennen muß. Nun sind aber viele durchsichtige Kristalle (siehe darüber Kristalloptik) praktisch Nichtleiter, Isolatoren oder Dielektrika. Für diese Stoffe besteht hinsichtlich des Verhaltens im elektrischen Feld vollkommene formale Analogie mit dem Verhalten im Magnetfeld. Es entspricht das magnetische Feld selbst dem elektrischen Feld, das beispielsweise zwischen zwei nahe beieinander stehenden Platten mit entgegengesetzter elektrischer Ladung (Kondensator) nahezu homogenen Charakter hat (paralleler Verlauf der Kraftlinien).

Die elektrische Feldstärke \mathfrak{E} entspricht \mathfrak{H} . Die Größe der auf die Einheitsladung im Abstände r von einer Ladung e_1 (entsprechend m_1) ausgeübten Kraft ist im Vakuum $= \frac{e_1}{r^2}$.

Der im kristallinen Dielektrikum durch Influenz erzeugten Magnetisierung entspricht im elektrischen Feld die elektrische Polarisation, eine Vektorgröße \mathfrak{P} . Es gelten dann die Beziehungen

$$\begin{aligned} P_x &= \gamma_{11} E_x + \gamma_{12} E_y + \gamma_{13} E_z \\ P_y &= \gamma_{21} E_x + \gamma_{22} E_y + \gamma_{23} E_z \\ P_z &= \gamma_{31} E_x + \gamma_{32} E_y + \gamma_{33} E_z, \end{aligned}$$

wobei wieder $\gamma_{hk} = \gamma_{kh}$. Die γ -Werte sind die Konstanten der dielektrischen Suszeptibilität oder die Elektrizierungszahlen des Kristalles gegenüber Vakuum.

Durch $\gamma_{11} x^2 + \gamma_{22} y^2 + \gamma_{33} z^2 + 2(\gamma_{23} yz + \gamma_{31} zx + \gamma_{12} xy) = 1$ wird wiederum eine Tensorfläche bestimmt. Auf die Hauptachsen bezogen lautet die Gleichung des Ellipsoides¹⁾, durch das \mathfrak{P} und \mathfrak{E} einander zugeordnet werden (siehe Seite 329 und Seite 336):

$$[\gamma_{11}] x^2 + [\gamma_{22}] y^2 + [\gamma_{33}] z^2 = 1.$$

¹⁾ Im Gegensatz zum magnetischen Verhalten sind in allen bekannten Fällen die Hauptelektrizierungszahlen positiv.

Der magnetischen Induktion \mathfrak{B} entspricht die elektrische Verschiebung \mathfrak{D} . Sind E_1, E_2, E_3 die Komponenten der Feldstärke bezogen auf die Hauptachsen, so sind die entsprechenden elektrischen Verschiebungen gegeben durch

$$D_1 = E_1 + 4\pi P_1; \quad D_2 = E_2 + 4\pi P_2; \quad D_3 = E_3 + 4\pi P_3.$$

In Rücksicht auf die Beziehungen zwischen E_1 und P_1 resultiert wieder $D_1 = (1 + 4\pi[\epsilon_{11}])E_1$ usw.

Setzen wir

$$1 + 4\pi[\epsilon_{11}] = [\epsilon_{11}], \quad 1 + 4\pi[\epsilon_{22}] = [\epsilon_{22}], \quad 1 + 4\pi[\epsilon_{33}] = [\epsilon_{33}],$$

so erhalten wir

$$D_1 = [\epsilon_{11}]E_1; \quad D_2 = [\epsilon_{22}]E_2; \quad D_3 = [\epsilon_{33}]E_3.$$

Die den magnetischen Hauptpermeabilitäten entsprechenden Koeffizienten $[\epsilon_{11}]$, $[\epsilon_{22}]$, $[\epsilon_{33}]$ heißen die dielektrischen Hauptpermeabilitäten oder die Hauptdielektrizitätskonstanten. Allgemein gilt

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_{11} E_x + \epsilon_{12} E_y + \epsilon_{13} E_z \\ D_y &= \epsilon_{21} E_x + \epsilon_{22} E_y + \epsilon_{23} E_z \\ D_z &= \epsilon_{31} E_x + \epsilon_{32} E_y + \epsilon_{33} E_z, \end{aligned}$$

wobei wieder $\epsilon_{hk} = \epsilon_{kh}$.

Auf die Hauptachsen bezogen lautet die Gleichung des durch die Dielektrizitätskonstanten bestimmten Ellipsoides

$$[\epsilon_{11}]x^2 + [\epsilon_{22}]y^2 + [\epsilon_{33}]z^2 = 1.$$

Die Spezialisierung auf die Kristallsysteme entspricht der Seite 264 besprochenen.

Wir können auch von einer Dielektrizitätskonstanten in beliebiger Richtung sprechen, einer sogenannten linearen Permeabilität. Setzen wir als Koordinatensystem das Hauptachsensystem voraus, so ergibt sich die Komponente von \mathfrak{E} in Richtung des zugehörigen \mathfrak{D} zu

$$E_D = E_1 \cos \varphi_1 + E_2 \cos \varphi_2 + E_3 \cos \varphi_3,$$

wobei $\cos \varphi_1, \cos \varphi_2, \cos \varphi_3$ die Richtungskosinus von \mathfrak{D} sind.

Da wir in Zukunft alle Gleichungen auf das Hauptachsensystem beziehen, sind keine Verwechslungen zu befürchten, wenn wir $E_1 = E_x, E_2 = E_y, E_3 = E_z; D_1 = D_x, D_2 = D_y, D_3 = D_z$ setzen. Es tritt dadurch die Beziehung zu den Achsen etwas deutlicher hervor. Nach dieser Schreibweise erhalten wir:

$$E_D = E_x \cos \varphi_1 + E_y \cos \varphi_2 + E_z \cos \varphi_3.$$

Nun ist aber

$$E_x = \frac{D_x}{[\epsilon_{11}]}, \quad E_y = \frac{D_y}{[\epsilon_{22}]}, \quad E_z = \frac{D_z}{[\epsilon_{33}]}.$$

Ersetzen wir in obiger Gleichung E_x, E_y, E_z und multiplizieren jedes Glied mit $\frac{D}{D}$, so resultiert

$$E_D = \frac{D D_x \cos \varphi_1}{D [\epsilon_{11}]} + \frac{D D_y \cos \varphi_2}{D [\epsilon_{22}]} + \frac{D D_z \cos \varphi_3}{D [\epsilon_{33}]}.$$

Nun ist aber

$$\frac{D_x}{D} = \cos \varphi_1, \quad \frac{D_y}{D} = \cos \varphi_2, \quad \frac{D_z}{D} = \cos \varphi_3.$$

Somit

$$E_D = \left(\frac{\cos^2 \varphi_1}{[\epsilon_{11}]} + \frac{\cos^2 \varphi_2}{[\epsilon_{22}]} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{[\epsilon_{33}]} \right) D.$$

Der Klammerausdruck spielt die Rolle eines Koeffizienten $\frac{1}{\epsilon_D}$. ϵ_D ist dann die Dielektrizitätskonstante in Richtung D , das heißt zum Vektor \mathfrak{D} gehörig, und man findet nach der Gleichung

$$\frac{1}{\epsilon_D} = \frac{\cos^2 \varphi_1}{[\epsilon_{11}]} + \frac{\cos^2 \varphi_2}{[\epsilon_{22}]} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{[\epsilon_{33}]}$$

sofort die Dielektrizitätskonstante für die Richtung $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$, wenn die Hauptkonstanten gegeben sind.

Im Gegensatz zu den magnetischen Hauptpermeabilitäten sind die Dielektrizitätskonstanten für durchsichtige Kristalle erfahrungsgemäß immer größer als 1 (bezogen auf leeren Raum als Außenmedium). Währenddem die μ -Werte, sofern von ferromagnetischen Stoffen abgesehen wird, sich nur außerordentlich wenig von 1 unterscheiden, können die Hauptdielektrizitätskonstanten wesentlich davon verschieden sein. Einige Werte mögen dies verdeutlichen (nach *Schmidt*):

1. Monokline Mineralien.

Z. B. Gips: $[\epsilon_{11}]$ und $[\epsilon_{33}]$ in (010), $[\epsilon_{22}] \parallel [010]$

Winkel $[\epsilon_{11}]/a$ -Achse in (010) = $102^\circ 5'$

$[\epsilon_{11}] = 9,92, \quad [\epsilon_{22}] = 5,15 \quad [\epsilon_{33}] = 5,04.$

2. Rhombische Mineralien.

	Schwefel	Topas	Baryt
$[\epsilon] \parallel a$ -Achse	3,59	6,68	7,62
$[\epsilon] \parallel b$ -Achse	3,82	6,71	12,25
$[\epsilon] \parallel c$ -Achse	4,61	6,28	7,63.

3. Wirtelige Mineralien.

	Beryll	Apatit	Rutil	Quarz	Calcit
$[\epsilon] \parallel c. . .$	5,51	7,41	174	4,60	8,02
$[\epsilon] \perp c. . .$	6,05	9,50	89	4,34	8,58.

4. Kubische Mineralien.

	Steinsalz	Sylvin	Fluorit
ϵ	5,55	4,70	6,70.

Im übrigen muß vermerkt werden, daß wegen der Schwierigkeiten der experimentellen Bestimmung (siehe darüber Physikbücher) die Werte verschiedener Autoren noch sehr stark voneinander differieren. Ob die Dielektrizitätskonstanten auf Vakuum oder Luft als Außenraum bezogen werden, ist von nicht so großer Bedeutung. Wiederum kann man die elektrische Verschiebung als einen Strom, den Induktionsstrom oder Verschiebungsstrom, deuten, und es gibt ϵ das Verhältnis der Kraftliniendichte im Körper zu dem im leeren Raum. Es spielt also \mathfrak{D} im Kristall die gleiche Rolle wie \mathfrak{E} im Außenraum. Den Strömungslinien entsprechen die Kraftlinien für \mathfrak{E} und die Induktionslinien für \mathfrak{D} .

Die dielektrische Erregbarkeit der Kristalle steht naturgemäß im engen Zusammenhang mit dem Atombau. Im elektrischen Feld verschieben sich die positiv geladenen Partikel (Kerne oder positive Ionen) in Richtung des Feldes, die negativ geladenen in entgegengesetzter Richtung. Ist das äußere Feld im Zustand der Schwingung, so können außerdem Resonanzerscheinungen auftreten, wenn die Schwingungszahl mit Eigenschwingungszahlen des Kristallgitters nahe übereinstimmt.

c) Pyroelektrizität, Piezoelektrizität und Pyromagnetismus, Piezomagnetismus

Bei der Besprechung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit sind wir auf Wirkungen eines Vektors gestoßen, die sich hier neben den Effekten des Tensortripels geltend machen können. Das mag Veranlassung sein, auf zwei Erscheinungen aufmerksam zu machen, die durch eine Vektorgröße allein bestimmt sind. Schon frühzeitig fiel auf, daß der rhomboedrisch hemimorphe Turmalin nach dem Erhitzen leichte Körper anzieht und wieder abstößt. Es gelang *Aepinus* (1756) nachzuweisen, daß es sich hierbei um elektrische Phaenomene handelt. *Canton*, *Bergmann*, *Hauy*, *Becquerel*, *Hankel*, *Kundt*, *Röntgen*, *Voigt* u. a. trugen im Lauf der Jahre zur Aufklärung der Erscheinungen wesentlich bei. Es stellte sich heraus, daß in gewissen Kristallen durch gleichmäßige Temperaturänderungen elektrische Momente erregt werden, derart, daß eine Scheidung der ursprünglich sich neutralisierenden elektrischen Ladungen in positiv und negativ statthat. So erweist sich während einer Temperaturänderung das eine Ende der hemimorphen c-Achse des Turmalins als elektrisch positiver Pol, das andere als elektrisch negativer. Die Änderung des skalaren Faktors Temperatur hat somit eine gerichtete physikalische Größe, einen der Potentialdifferenz entsprechenden Vektor, erzeugt. Qualitativ lassen sich die Phaenomene mittels des *Kundtschen* Bestäubungsverfahrens demonstrieren.

Ein feingepulvertes Gemenge von Schwefel (gelb) und Mennige (rot) wird durch ein engmaschiges Mousselinsieb auf den Kristall geblasen. Beim Durchgang durch das Netz wird durch Reibung Schwefel negativ, Mennige positiv elektrisch. Ist der Kristall am einen Ende positiv, am andern negativ aufgeladen, so sammeln sich die gelben Schwefelteilchen am positiven, die roten Mennigeteilchen am negativen Pol an.

Nach *Aepinus* und *Rose* nennt man den beim Erwärmen (positive Temperaturänderung) positiv sich verhaltenden Pol den analogen, den negativen Pol den antilogen. Die Erscheinungen dieser polar vektoriellen Pyroelektrizität können naturgemäß (siehe dazu die Erörterungen von Seite 246) nur in Klassen auftreten, die einzigartig einseitige Richtungen enthalten. Nun hat man aber ähnliche Erscheinungen auch bei Mineralien wahrgenommen, die in anderen Kristallklassen kristallisieren, wie z. B. bei dem trigonal enantiomorphen Quarz. In manchen dieser Fälle ist ungleichmäßige Erwärmung Ursache des Auftretens von elektrischen Potentialdifferenzen. Dann steht die Erscheinung in direkter Beziehung zu der sogenannten Piezoelektrizität. Werden nämlich Kristalle ungleichförmigem Druck (Streß) unterworfen, so können sie bei fehlendem Symmetriezentrum polar elektrisch werden (*Curie*, *Kundt*,

Voigt). Ist der Druck hydrostatisch, so tritt die Erscheinung nur dann auf, wenn einseitige Richtungen, z. B. polare Achsen, vorhanden sind.

Ungleichmäßige Erwärmung hat aber naturgemäß Spannungsphänomene zur Folge, auf die dann die entstehenden elektrischen Potentiale zurückgeführt werden. Ja, *Röntgen* hat vermutet, daß auch die eigentliche Pyroelektrizität (bei gleichmäßiger Temperaturänderung) einzig durch die Dilatationen verursacht werde. Darüber kann nur die quantitative Untersuchung Auskunft geben, die noch nicht als abgeschlossen gelten kann.

Die piezoelektrischen Erscheinungen lassen sich vom strukturellen Standpunkte aus befriedigend deuten (*Born*). Da ja die Atome elektrische Ladungen tragen, wird eine Deformation, verbunden mit einer relativen Verschiebung der Gitter gegeneinander, elektrische Momente erzeugen. Umgekehrt ruft ein angelegtes elektrisches Feld im Kristall Deformationen hervor. Entsprechende Überlegungen machen es wahrscheinlich, daß auch Pyromagnetismus und Piezomagnetismus vorhanden sein müssen. Im ersteren Fall müßten die entstehenden magnetischen Feldstärken als axiale Vektoren eingeführt werden (siehe darüber Seite 242). Die magnetischen Wirkungen der Elektronenbewegungen sind indessen so klein, daß bis jetzt ein sicherer Nachweis der zu erwartenden Erscheinungen nicht gelungen ist.

8. Kristalloptik

Es ist bereits Seite 333 darauf hingewiesen worden, wie das Bild der Energieübertragung durch Strömung uns wohl in manchen Fällen phänomenologisch eine richtige Deutung der Ergebnisse ermöglicht, aber doch als ein zu grobmaterialisiertes Bild erscheint. Nun kennen wir noch eine zweite Art der Energieübertragung, die durch Wellenbewegung, durch die sich Energie als Strahlung von einem Punkt in den Raum ausbreiten kann, ohne daß wir annehmen müssen, daß andere als schwingende Bewegungen um festbleibende Ruhelagen den Transport ermöglichen. (Einfachstes Beispiel: Wellenbewegung des Meeres, Schallfortpflanzung.)

Welches sind nun die Gesetze der Fortpflanzung solcher Wellenbewegungen im Kristall?

Als für den Mineralogen wichtigste Energieübertragung, die unter diesem Gesichtspunkte beschrieben werden kann, kommt die Ausbreitung der Lichtenergie in Kristallen in Frage. (Kristalloptik.) Die Bestimmung der optischen Konstanten irgendeines Kristalles ist relativ einfach, sie läßt sich an mikroskopisch kleinen Kriställchen oder dünnen, beliebigen umgrenzten Platten ausführen. Alle Mineralien, deren Verhalten dem Licht gegenüber bekannt ist, werden am zuverlässigsten

mittels dieser Konstanten identifiziert. Ja manchmal ist die optische Methode die praktisch einzig mögliche Bestimmungsmethode.

Die Theorie der Kristalloptik hat im Laufe der Zeiten ihre Grundlagen mehrfach gewechselt, der Komplex der Tatsachen ist unverändert geblieben.

Die rein elastischen Lichttheorien stellen das Licht als transversale Schwingungen eines elastischen und inkompressiblen Mediums, des Äthers, dar, eines Mediums, das sich überall zwischen den materiellen (ponderablen) Körperteilchen befinden soll (*Huygens, Fresnel, Cauchy, Neumann, Green, McCullagh, Lamé*). Sie wurden erweitert, indem man Wechselwirkungen zwischen den ponderablen Teilchen und Ätherteilchen annahm (z. B. *Voigt*).

Die Maxwellsche elektromagnetische Lichttheorie behält die Vorstellung eines kontinuierlich verbreiteten Äthers bei. Dem Äther werden nun aber elektrische und magnetische Felder zugeschrieben. An Stelle der periodischen mechanischen Ätherschwingungen tritt die hin- und herschwankende elektrische und magnetische Feldstärke. Mechanische Modelle zur Veranschaulichung der elektromagnetischen Eigenschaften des Äthers wurden mehrfach (*Maxwell, Bjerknes, Korn* usw.) in Vorschlag gebracht. In der erweiterten elektromagnetischen Theorie ist der Einfluß der ponderablen Materie auf die Erscheinungen des Lichtes als Einfluß der elektrischen Elementarteilchen (Elektronen) in Form von Dipolen in Rechnung gestellt. Diese elektrisch geladenen Elementarteilchen schwingen selbst mit und geben so Veranlassung zu einer Reihe von Erscheinungen, die sonst nicht erklärt werden können (*Drude* usw.).

Für einen Teil der Physiker ist die Kristalloptik kurzweg eine Elektrodynamik der Raumgitter (*Ewald, Hilbert, Born*).

„Außer den ‚mechanischen‘, über kurze Entfernungen praktisch zeitlos wirkenden Kräften zwischen den Partikelchen sind die von ihren Ladungen herrührenden elektromagnetischen Kräfte zu berücksichtigen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten und mit dem reziproken Quadrat der Entfernung abnehmen.“ Es gilt, die Kristalloptik rein strukturtheoretisch zu begründen. Zweifellos scheint das der Weg zu sein, der für den Kristallographen der gegebene ist. Das homogene Diskontinuum ist für diesen der Grundbegriff des kristallinen Zustandes. Eine Zurückführung aller Eigenschaften auf die diskontinuierliche Struktur der Materie scheint ihm erstes Ziel aller theoretischen Anschauungen sein zu müssen. Der Zeitpunkt ist wohl nicht mehr fern, wo es gelingen wird, aus dem Strukturbild und der chemischen Konstitution der Kristalle die optischen Konstanten zu berechnen. Dadurch aber werden Zusammenhänge klargestellt, die für den Mineralogen und Kristallographen von fundamentaler Bedeutung sind, an deren Erforschung er sich im Wettstreit mit den Physikern beteiligen muß. Elektrodynamisch ergeben sich die Phaenome der Kristalloptik als Resultate komplizierter Rechnungen. Es läßt sich nicht bestreiten, daß eine gewisse Anschaulichkeit, die der älteren Lichttheorie innewohnt, hierbei verloren geht.

Nun benötigen aber die praktisch wichtigen kristallographischen Erscheinungen zu ihrer Deutung die Kenntnis nur weniger Begriffe. Sie kehren in jeder Theorie wieder und stehen dann lediglich mit anderen Grunderscheinungen in Verbindung, es kommt ihnen sozusagen eine andere Verbildlichung zu.

Indem versucht wird, die Zahl der für das Verständnis notwendigen Begriffe auf ein Minimum einzuschränken, von allen Darstellungen abzusehen, die vom Standpunkte der elastischen Lichttheorie notwendige Ergänzungen wären, soll an Einheitlichkeit und Übersichtlichkeit gewonnen werden. Zur Veranschaulichung dieser Begriffe ist für den Anfänger der Hinweis auf die elastische oder phaenomenologisch-elektromagnetische Lichttheorie wohl das beste.

a) Grundbegriffe der Kristalloptik

Licht ist ein regelmäßig periodischer Vorgang (Schwingung), der sich mit einer gewissen endlichen Geschwindigkeit im Raume ausbreitet. Der Periodizität entspricht die Veränderung einer Vektorgröße (Lichtvektor) senkrecht (transversal) zur Fortpflanzungsrichtung. Der Endpunkt des Vektors kann als ein um eine Ruhelage schwingender Punkt angesehen werden. Die Schwingungen sind einfache harmonische Sinusschwingungen (siehe Fig. 379).

Die Entfernung zweier nächster, im gleichen Schwingungszustand, gleicher Periode oder gleicher Phase befindlicher Punkte einer in bestimmter Richtung sich ausbreitenden Lichtbewegung wird Wellenlänge (λ) genannt. Die verschiedenen Lichtarten unterscheidet man auf Grund der Größe von λ .

Die Schwingungsdauer T ist die Zeit der periodischen Wiederholung, das heißt die Zeit, die zur Ausführung einer Schwingung notwendig ist. Die Geschwindigkeit, mit der sich von einem Punkte aus

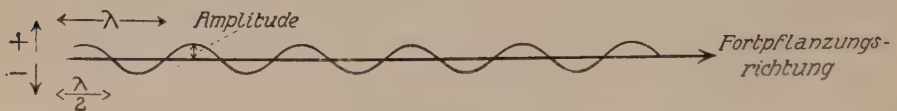


Fig. 379. Das Licht als transversale Schwingung.

Licht im Raum ausbreitet, die Lichtgeschwindigkeit (v) steht mit der Wellenlänge und der Schwingungsdauer in einfachem Zusammenhang.

Es muß $\frac{\lambda}{T} = v$ sein. $\frac{1}{T}$ nennt man die Schwingungszahl oder Frequenz.

Im leeren Raum ist v , unabhängig von λ , eine konstante Zahl, nämlich $3 \cdot 10^{10}$ cm pro Sekunde. In ponderablen Medien ändert sich die Geschwindigkeit, sie wird nun auch von λ abhängig.

Die Geschwindigkeit der Lichtfortpflanzung selbst müssen wir noch näher definieren. Wir denken uns im folgenden immer Licht einer ganz bestimmten Art, einer einzigen Wellenlänge λ , und wollen derartiges Licht homogen nennen. Pflanzt sich nun von einem leuchtenden Punkt homogenes Licht nach allen Seiten fort, so ist die Lichtwirkung nach einer bestimmten Zeit (t) bis zu gewissen Punkten im gesamten Umkreis gelangt. Den geometrischen Ort aller dieser Punkte nennen wir die Wellenfläche (Strahlenfläche). In einem homogenen Medium, in dem in einer Richtung die für die Ausbreitungsgeschwindigkeit maßgebenden Verhältnisse sich ja nicht ändern, müssen die zu einer Lichtquelle gehörigen Wellenflächen für verschiedene t -Werte offenbar alle einander ähnlich und ähnlich gelegen sein. In einem homogenen, isotropen Medium, worin keine Richtung vor einer anderen sich auszeichnet,

ist die Wellenfläche eine Kugel. In einem anisotropen Medium kann die Ausbreitungsgeschwindigkeit sehr wohl eine Funktion der Richtung sein, die Wellenfläche eine von der Kugelform abweichende, geschlossene Fläche darstellen. Da die Fortpflanzung des Lichtes eine geradlinige ist, haben die Radien die Bedeutung von Lichtstrahlen. Das nötigt uns, zwei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu unterscheiden.

O sei (Fig. 380) eine homogene Lichtquelle, W_1 ein Teil der Wellenfläche nach der Zeit t , W_2 nach der Zeit $t + \Delta t$.

Längs des Strahles OS hat sich in der Zeit Δt das Licht von S_1 nach S_2 fortgepflanzt. $\frac{S_1 S_2}{\Delta t} = s$

nennen wir die Strahlengeschwindigkeit. Wir können nun aber auch fragen, wie weit senkrecht zu sich selbst in dieser Zeit ein kleines Stück der Wellenfläche verschoben wurde. Das zum Strahl OS gehörige, durch S_1 gehende Tangentialstück ist offenbar in dieser Zeit längs des Strahles nach S_2 gewandert. Wir ziehen OQ_2 (die Wellennormale) senkrecht zu der Tangentialebene und nennen $\frac{Q_1 Q_2}{\Delta t} = v$ die zu $S_1 S_2$ gehörige

Normalengeschwindigkeit (Wellennormalengeschwindigkeit).

Alle Geschwindigkeiten, mit denen wir es im folgenden zu tun haben, sind Wellennormalen- oder kurz Normalengeschwindigkeiten.

Auch wenn wir einmal der Kürze halber nur von Fortpflanzungsgeschwindigkeiten sprechen, sind die der Wellennormalen gemeint. Es gilt dies bereits für die Formel auf Seite 346.

Im isotropen Medium ist die Wellenfläche eine Kugel. Auf jeder Wellennormalenfläche steht der zugehörige Lichtstrahl als Kugelradius senkrecht. Strahlengeschwindigkeit und Normalengeschwindigkeit sind gleich groß, Strahl und Wellennormale fallen zusammen. Im anisotropen Medium kann die Wellenfläche von der Kugeloberfläche abweichende Gestalt haben. Im allgemeinen tritt nun der in Fig. 380 gezeichnete Fall ein. Zu jeder Wellennormalengeschwindigkeit gehört eine besondere Strahlenrichtung. Wellennormale und zugehöriger Strahl fallen dann im allgemeinen nicht zusammen, sondern bilden einen Winkel miteinander. Bei bekannter Wellenfläche läßt sich natürlich sofort die zu einer Wellennormalen gehörige Strahlenrichtung bestimmen. Wir brauchen auf die speziellen Bestimmungsmethoden nicht einzugehen,

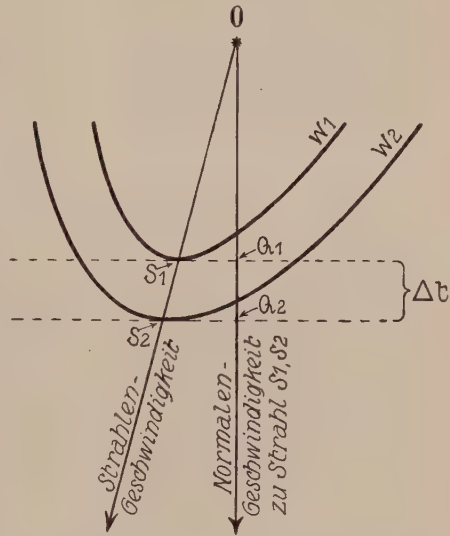


Fig. 380. Strahlen- und Normalengeschwindigkeit.

es genügt, wenn wir stets eingedenk sind, nicht von Strahlenrichtungen, sondern von Wellennormalenrichtungen zu sprechen.

Das Verhältnis n der Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum zur Normalengeschwindigkeit in irgendeinem ponderablen Medium wird Brechungsindex, Brechungsquotient, Brechungsexponent dieses Mediums genannt. Wenn wir von Glas sagen, es besitze den Brechungsindex $n = 1,5$, so heißt das: die Geschwindigkeit des Lichtes beträgt darin $2 \cdot 10^{10}$ cm, denn $n = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^{10}} = 1,5$.

Ist das Medium isotrop, so ist der Brechungsindex von der Richtung unabhängig. Er stellt eine einzigartige Materialkonstante dar. Ist das Medium anisotrop, so gehört im allgemeinen zu jeder Wellennormalenrichtung ein besonderer Brechungsindex.

Aus der Beziehung $\frac{v_1}{v_2} = n_2$ (v_1 = Geschwindigkeit im leeren Raum, v_2 im Medium bezüglich einer bestimmten Richtung) geht hervor, daß der Brechungsindex der reziproke Wert der Normalengeschwindigkeit ist, sofern die Geschwindigkeit im leeren Raum gleich Eins gesetzt wird.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in Luft ist nur sehr wenig von der im leeren Raum verschieden. (Ist jene = 1, so ist die in Luft = $\frac{1}{1,000294}$.) Man vergleicht dann bei der Messung häufig die Geschwindigkeit in Luft mit der Normalengeschwindigkeit im Untersuchungsmaterial und braucht nur bei genauen Messungen die kleine Korrektur anzubringen.

Ist keine der auf einer Wellennormalen senkrecht stehenden Richtungen in bezug auf die periodische Lichtbewegung ausgezeichnet, so heißt das Licht natürlich. Der Lichtvektor hat bald diese, bald jene Lage senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung, so daß keine dieser Normalen im Mittel bevorzugt oder benachteiligt ist. Es wird verständlich sein, daß eine derartige Lichtbewegung in isotropen Medien zu erwarten ist, da in diesen alle Normalen zur Fortpflanzungsrichtung gleichwertig sind.

Dieser Umstand wird im allgemeinen in anisotropen Medien nicht mehr vorausgesetzt werden dürfen, und es erscheint a priori unwahrscheinlich, daß ein und derselbe Lichtvektor bald in dieser, bald in jener Richtung schwingt.

In der Tat können wir hier Lichtbewegungen wahrnehmen, bei denen der Lichtvektor nur in einer Transversalrichtung zur Fortpflanzungsrichtung schwingt. Zwei durch die Fortpflanzungsrichtung gehende, senkrecht aufeinander stehende Ebenen verhalten sich dann in bezug auf die Lichtbewegung grundverschieden. Die eine wird Polarisationssebene der Wellennormalen, die darauf senkrecht stehende Richtung Schwingungsrichtung genannt. Derartiges Licht heißt geradlinig oder linear

polarisiert, oder hier kurzweg polarisiert (Fig. 381). Die Polarisationsrichtung ist die in der Polarisationsebene liegende Richtung senkrecht zur Wellennormale, somit auch senkrecht zur Schwingungsrichtung.

Unter bestimmten Bedingungen können wir Licht finden, das zum Teil polarisiert ist, bei dem, bildlich zu sprechen, die Schwingung nach einer Richtung häufiger erfolgt als nach der anderen. Es heißt teilweise polarisiert. So können in einem glasartigen Medium von $n = 1,8$ bis 21% des gebrochenen Lichtes polarisiert sein.

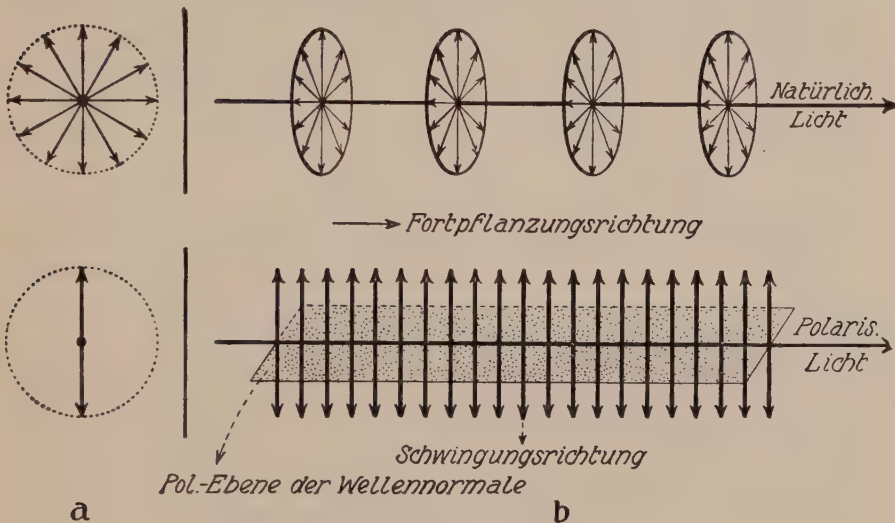


Fig. 381. Natürliches und polarisiertes Licht.
a von vorn gesehen, b von der Seite gesehen.

Wir wollen nun unter Voraussetzung einer harmonischen Sinusschwingung die Variation des Lichtvektors \mathcal{S} mit der Zeit für geradlinig polarisiertes Licht etwas näher betrachten.

Nullpunkt sei ein Schnittpunkt der aufsteigenden Sinuskurve von Fig. 379 mit der Fortpflanzungsrichtung. Für einen solchen Punkt ergibt sich die Größe des Vektors zu

$$s_0 = A \sin 2\pi \frac{t}{T},$$

wobei t die verflossene Zeit, T die Schwingungsdauer darstellt. Die Größe s variiert zwischen folgenden Werten:

$$t = 0 \quad \frac{T}{4} \quad \frac{T}{2} \quad \frac{3T}{4} \quad T \text{ usw.}$$

$$s = 0 \quad A \quad 0 \quad -A \quad 0 \text{ usw.}$$

Die maximale Größe A nennt man die Amplitude. Betrachten wir den Endpunkt des Vektors als schwingenden Punkt, so entspricht

die Amplitude der maximalen Elongation (Entfernung) des schwingenden Punktes von der Ruhelage, also den Maxima und Minima der Sinuskurve. Die Intensität des Lichtes J ist gleich A^2 .

Betrachten wir einen vom Nullpunkt um x entfernten Punkt, so ergibt sich zur Zeit t die Größe des Vektors s für diesen Punkt zu

$$s_1 = A \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) = A \sin \varphi.$$

φ als Bruchteil von 360° heißt die Phase. Der Unterschied in der Phase zweier in gleicher Richtung sich fortpflanzender Wellen heißt Phasenunterschied oder auf λ bezogen Gangunterschied.

Sind beispielsweise s_0 und s_1 die Größen der Lichtvektoren zweier solcher Wellen für ein und denselben Punkt, so wäre $\frac{2\pi x}{\lambda}$ der Phasenunterschied, $\frac{x}{\lambda}$ der Gangunterschied.

Zwei homogene Lichtwellen von gleicher Schwingungsrichtung und nahezu oder genau gleicher Fortpflanzungsrichtung beeinflussen sich gegenseitig, sie interferieren (Interferenz). Sie setzen sich zu einer Lichtbewegung zusammen, deren Zustand und Art aus den Einzelkomponenten wie folgt gefunden wird:

Der resultierende Lichtvektor \mathfrak{S}_r ist gleich der Summe der Einzelvektoren \mathfrak{S}_1 und \mathfrak{S}_2 .

Sind beispielsweise die Größen von \mathfrak{S}_1 und \mathfrak{S}_2 durch

$$s_1 = A_1 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_1}{\lambda} \right) \text{ und}$$

$$s_2 = A_2 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_2}{\lambda} \right) \text{ gegeben, so ist}$$

$$s_r = s_1 + s_2.$$

$$s_r = A_1 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_1}{\lambda} \right) + A_2 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_2}{\lambda} \right)$$

läßt sich auf die Form bringen

$$s_r = A_r \sin \left(2\pi \frac{t}{T} - \delta \right),$$

wobei
$$\cos \delta = \frac{A_1 \cos 2\pi \frac{x_1}{\lambda} + A_2 \cos 2\pi \frac{x_2}{\lambda}}{A_r}$$

und
$$\sin \delta = \frac{A_1 \sin 2\pi \frac{x_1}{\lambda} + A_2 \sin 2\pi \frac{x_2}{\lambda}}{A_r}.$$

Quadrieren und Addieren beider Gleichungen ergibt nach Umformung

$$A_r^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2 A_1 A_2 \cos 2\pi \left(\frac{x_1 - x_2}{\lambda} \right).$$

$2\pi \frac{x_1 - x_2}{\lambda}$ ist aber nichts anderes als der Phasenunterschied Δ beider Wellen. Somit resultiert:

Die Amplitude A_r wird aus den Einzelamplituden A_1, A_2 berechnet nach

$$A_r^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2 A_1 A_2 \cos \Delta,$$

wo Δ die Phasendifferenz ist.

Konstruktiv löst sich die Aufgabe, wie die Figuren 382 zeigen.

Je nach der Phasendifferenz tritt Verstärkung oder Schwächung auf. Zwei Fälle treten besonders hervor. Ist der Gangunterschied eine gerade Anzahl von $\frac{\lambda}{2}$ (also $n\lambda$), so addieren sich die Lichtbewegungen zu einer Bewegung mit größtmöglicher Amplitude

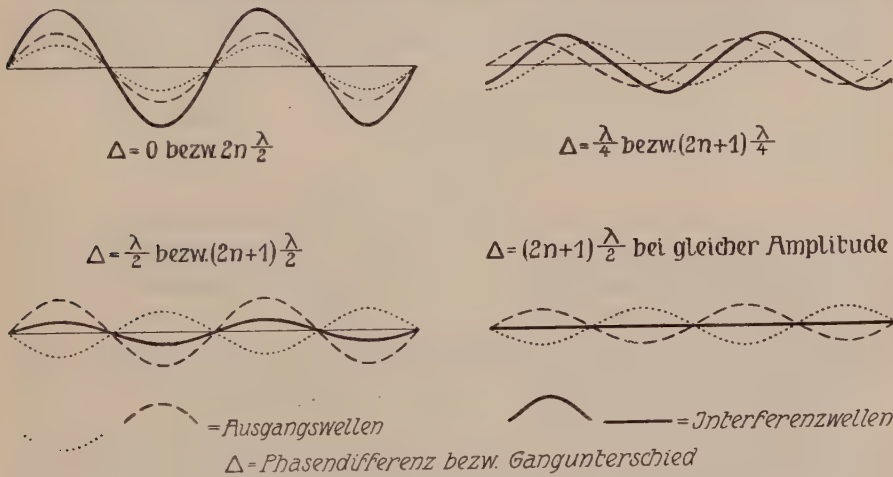


Fig. 382. Interferenzerscheinungen.

($\Delta = 360^\circ$ bzw. 0°). Ist der Gangunterschied eine ungerade Anzahl von $\frac{\lambda}{2}$ (kurz $\frac{\lambda}{2}$, Phasenunterschied $= 180^\circ$) und sind die Amplituden gleich groß, so kompensieren sich die beiden Lichtbewegungen vollständig. Die resultierende Amplitude ist $= 0$.

Nun ist die Intensität des Lichtes bei polarisiertem Licht dem Quadrat der Amplitude proportional. Im ersten Falle ist somit die höchste Lichtstärke vorhanden, im zweiten Fall tritt Kompensation zur Dunkelheit ein.

Zwei in gleicher Richtung sich fortplanzende homogene Wellenbewegungen mit senkrecht aufeinander stehenden Lichtvektoren (zwei senkrecht zueinander polarisierte Wellen) interferieren nicht im obigen Sinne, sondern setzen sich zu einer Lichtbewegung zusammen, die im allgemeinen als elliptisch polarisiert bezeichnet werden kann.

Nehmen wir beispielsweise an, die beiden Wellen besitzen einen Phasenunterschied $\frac{\pi}{2}$. Die Fortpflanzungsrichtung der Welle sei die z -Richtung, s_x schwinde parallel der x -Achse, s_y parallel der y -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystemes.

Es gilt dann

$$s_x = A_x \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T}$$

$$s_y = A_y \cdot \sin \left(2\pi \frac{t}{T} + \frac{\pi}{2} \right) = \pm A_y \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Quadrieren und Addieren ergibt

$$\frac{s_x^2}{A_x^2} + \frac{s_y^2}{A_y^2} = 1.$$

Das ist für $s_x = x$ und $s_y = y$ die Gleichung einer Ellipse mit A_x und A_y als Halbachsen; d. h. der Endpunkt des resultierenden Vektors beschreibt die Bahn einer Ellipse. Würden wir den Mittelwert der Intensität der resultierenden Welle berechnen, so würde sich herausstellen, daß eine einfache Addition der Intensitäten stattgefunden hat. Ist $A_x = A_y$, so ist die Bahn ein Kreis. Als Spezialfälle der elliptischen Polarisierung resultiert nun nicht nur die kreisförmige, sondern auch wieder eine geradlinige. Sie ergibt sich dann, wenn die Phasendifferenz beider senkrecht zueinander polarisierter Wellen ein ganzzahliges Vielfaches von π ist.

$$s_x = A_x \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T}$$

$$s_y = \pm A_y \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T}$$

$$s_x^2 + s_y^2 = s_r^2 = (A_x^2 + A_y^2) \left(\sin 2\pi \frac{t}{T} \right)^2.$$

Die resultierende Bewegung ist also wieder eine lineare Schwingung mit $\sqrt{A_x^2 + A_y^2}$ als Amplitude. Auch hier ist die resultierende Intensität gleich der Summe der Einzelintensitäten, und das gilt ganz allgemein und unabhängig von der Phasendifferenz, wenn die beiden in der gleichen Richtung sich fortbewegenden Wellen von gleichem λ und senkrecht zueinander polarisiert sind.

Die elliptische Polarisierung kann als der allgemeinste Fall der Polarisierung bezeichnet werden. Da indessen jede elliptische Polarisierung durch zwei senkrecht zueinander und geradlinig polarisierte Wellen entstanden gedacht werden kann, wollen wir jeweilen letzteres Bild verwenden.

Hinsichtlich der Lichtintensität ist allgemein noch folgendes zu bemerken. Die Intensität einer Lichtwelle, die sich in einem homogenen Körper fortpflanzt, bleibt nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmendem zurückgelegtem Weg ab. Die Energie wird teils in andere Energien umgewandelt. Man nennt diese Erscheinung Absorption des Lichtes. Sie hat in verschiedenen Mineralien ganz verschiedene Beträge, ist auch für ein und dasselbe Mineral von λ abhängig. Mineralien mit geringer Absorption sind durchsichtig, die mit starker Absorption undurchsichtig oder opak.

Wir haben bis jetzt stets von homogenem Licht, das heißt von Licht einer einzigen Wellenlänge λ gesprochen. Das gewöhnliche Tageslicht besteht aus Lichtbewegungen, deren λ verschieden ist; von ca. $7000 \cdot 10^{-8}$ cm bis $4000 \cdot 10^{-8}$ cm sind in dem sichtbaren Teil des Spektrums alle Wellenlängen enthalten. Licht von einer einzigen Wellen-

länge erscheint uns farbig, und zwar gehört zu jeder Wellenlänge eine ganz bestimmte Farbe. Die Farbe geht von Violett (kleinstes λ) über Blau, Grün, Gelb, Orange nach Rot (größtes λ) über.

Folgende Tabelle gibt über die Beziehungen Auskunft:

	λ		λ
Äußeres Violett	$4060 \cdot 10^{-8}$ cm	Grün-Gelb	$5320 \cdot 10^{-8}$ cm
Violett	4230 "	Gelb	5510 "
Violett-Indigo	4390 "	Gelb-Orange	5710 "
Indigo	4490 "	Orange	5830 "
Blau	4590 "	Orange-Rot	5960 "
Blau-Grün	4750 "	Rot	6200 "
Grün	5110 "	Äußeres Rot	6450 "

Homogenes Licht heißt deshalb auch monochromatisches Licht. Das Gemisch aller Farben (Tageslicht) erscheint weiß, Tageslicht heißt daher auch weißes Licht, seine Zusammensetzung aus den verschiedenen Lichtarten wird sein Spektrum genannt.

Bereits Seite 346 erwähnten wir, daß in ponderablen Medien v (die Fortpflanzungsgeschwindigkeit) eine Funktion von λ ist. Der Brechungsindex als reziproker Wert der Fortpflanzungsgeschwindigkeit muß sich daher immer auf ein bestimmtes λ , eine bestimmte Wellenlänge oder Farbe beziehen. Er wird selbst eine Funktion der Farbe sein.

Für viele optische Untersuchungen ist infolgedessen die Erzeugung monochromatischen Lichtes Vorbedingung. Die hierzu notwendigen Apparate heißen Monochromatoren. Die einfachste Art der Monochromatoren beruht auf folgendem Umstand. Wenn feste Körper durch Erhitzen in die Form eines leuchtenden Dampfes gebracht werden, geben sie ein diskontinuierliches Spektrum ab. So geht von glühendem Natriumdampf fast einfarbiges Licht der Wellenlängen 5896 und $5890 \cdot 10^{-8}$ cm aus. Thallium gibt ein grünes Licht von $\lambda = 5349 \cdot 10^{-8}$ cm, Lithium rotes Licht von $\lambda = 6706 \cdot 10^{-8}$ cm. Bringt man NaCl oder TlCl oder LiCl in einer starken Flamme zum Verdampfen und Glühen, so ist das ausgesandte Licht einfarbiges Licht dieser Wellenlängen. Die Konstruktion anderer Monochromatoren, denen Licht irgendwelcher Wellenlänge entnommen werden kann, beruht auf der Spektralzerlegung des weißen Lichtes beim Durchgang durch das Prisma. Sie wird uns nach Erwähnung der Brechungsgesetze ohne weiteres verständlich werden.

Für die Erläuterung der phänomenologischen elektromagnetischen Lichttheorie haben die vorangehenden Abschnitte, Seite 334 bis 342, alle Grundlagen geliefert. Wir haben nur noch die Wechselwirkung zwischen elektrischen und magnetischen Kräften in Betracht zu ziehen. Eine elektrische Strömung ruft magnetische Kräfte hervor, und durch das entstehende magnetische Kraftfeld werden neue elektrische Kräfte induziert, die den ersten entgegengesetzt gerichtet sind, aber außerhalb dieser neue magnetische Kräfte erzeugen usw. So erfolgt eine Ausbreitung elektromagnetischer Energie, die Strahlung, wo immer elektrische und magnetische Kräfte gleich-

zeitig vorhanden sind. Sobald wir die Beziehung zwischen erzeugtem magnetischem Feld und vorhandenem elektrischem Feld und umgekehrt kennen, ist die Aufstellung der Grundgleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie möglich. Nehmen wir an, das Medium sei ein vollkommener Isolator, so daß keine Leitungsströme, sondern nur elektrische Verschiebungsströme in Frage kommen.

Im Rechtskoordinatensystem (siehe Seite 109) fließe (siehe Fig. 383) von hinten nach vorn, in Richtung der $+z$ -Achse, ein elektrischer Strom durch das Rechteck $dx dy$.

Ist j_z die Stromdichte, so ist die Stromstärke $iz = j_z dx dy$. Nach der *Ampère*-schen Regel wird dann ein positiver Magnetpol $m = +1$ in der Pfeilrichtung abgelenkt.

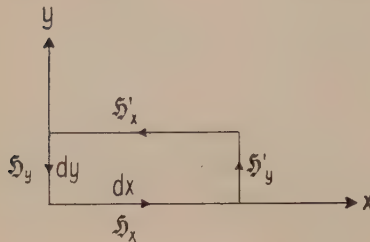


Fig. 383. Magnetisches Feld um einen elektrischen Strom in Richtung der $+z$ -Achse.

Denken wir uns den positiven magnetischen Einheitspol um das Rechteck im Pfeilsinne herumgeführt, und seien \mathfrak{H}_x und \mathfrak{H}_y die Komponenten der längs der x - und y -Achse wirkenden magnetischen Feldstärke. Dann ist die Gesamtarbeit beim Herumführen dieses Poles gegeben durch

$$\mathfrak{H}_x dx + \mathfrak{H}'_y dy - \mathfrak{H}'_x dx - \mathfrak{H}_y dy.$$

\mathfrak{H}'_x und \mathfrak{H}'_y unterscheiden sich insofern von \mathfrak{H}_x und \mathfrak{H}_y , als sie längs Linien wirken, die um dy , beziehungsweise dx von den Koordinatenachsen entfernt sind. Man kann bei

genügender Kleinheit der Rechteckseiten schreiben

$$\mathfrak{H}'_x = \mathfrak{H}_x + \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} dy \quad \text{und} \quad \mathfrak{H}'_y = \mathfrak{H}_y + \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} dx.$$

Dann wird die Gesamtarbeit zu

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} \right) dx dy.$$

Diese Arbeit muß gleich sein der im elektromagnetischen Arbeitsmaß ausgedrückten Stromstärke. Nun muß man die elektrostatischen Maßeinheiten einer Stromstärke bei gewisser Wahl der Einheiten nur durch $c = 3 \cdot 10^{10}$ dividieren, um elektromagnetische Maßeinheiten zu bekommen. c hat die Dimension einer Geschwindigkeit (cm pro Sekunde). Ist iz in gewöhnlichen elektrostatischen Maßeinheiten gegeben, so wird im elektromagnetischen Maß $\frac{4\pi}{c} iz$ definitionsgemäß gleich der oben hingeschriebenen Arbeit, sofern \mathfrak{H} durch den elektrischen Strom erzeugt wurde.

$$\text{Somit} \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} \right) dx dy = \frac{4\pi}{c} iz = \frac{4\pi j_z}{c} dx dy$$

$$\text{oder} \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} = \frac{4\pi}{c} j_z.$$

Ist aber der elektrische Strom einer Verschiebungskomponente \mathfrak{D}_z äquivalent, und ändert sich \mathfrak{D} in der Zeit dt um $\partial \mathfrak{D}_z$, so entspricht dies einem Strom von der Dichte $\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial t}$.

$$\text{Somit} \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial t}.$$

Wir erhalten also (bezogen auf das rechtwinklige Achsenkreuz x, y, z) allgemein nachstehende 3 Gleichungen, die eine Beziehung zwischen der räumlichen Änderung der magnetischen Feldstärke und der zeitlichen Änderung der elektrischen Ver-

schiebung herstellen. Dabei wollen wir der Einfachheit halber wieder die Komponenten der Vektoren mit lateinischen Buchstaben bezeichnen.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} &= \frac{1}{c} \frac{\partial D_z}{\partial t} \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} &= \frac{1}{c} \frac{\partial D_y}{\partial t} \\ \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} &= \frac{1}{c} \frac{\partial D_x}{\partial t} \end{aligned} \right\} \text{ I}$$

Eine vektoriell symbolistische Zusammenfassung dieser drei Gleichungssysteme lautet

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}.$$

Ganz analog ergeben sich die Gleichungen, die eine Verbindung herstellen zwischen der zeitlichen Änderung der magnetischen Induktion und der räumlichen der elektrischen Feldstärke, zu:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} &= \frac{1}{c} \frac{\partial B_z}{\partial t} \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} &= \frac{1}{c} \frac{\partial B_y}{\partial t} \\ \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} &= \frac{1}{c} \frac{\partial B_x}{\partial t} \end{aligned} \right\} \text{ II}$$

oder in vektorieller Symbolik $\text{rot } \mathfrak{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}.$

Das sind die zwei *Maxwell-Hertz*schen Hauptgleichungen, die das gesamte Verhalten des elektromagnetischen Feldes in einem Isolator bestimmen.

Nun haben wir in dem Kapitel über magnetische und elektrische Induktion Beziehungen zwischen \mathfrak{D} und \mathfrak{E} einerseits und \mathfrak{B} und \mathfrak{H} andererseits kennen gelernt. Denken wir uns das Achsenkreuz mit den Hauptachsen der Dielektrizitätskonstanten zusammenfallend¹⁾, so wird $D_x = [\epsilon_{11}] E_x$; $D_y = [\epsilon_{22}] E_y$; $D_z = [\epsilon_{33}] E_z$. Fällt das Achsensystem mit den Hauptachsen der magnetischen Permeabilität zusammen, so sind $B_x = [\mu_{11}] H_x$ usw. Nun brauchen im allgemeinen, wenn keine besondere Symmetrie dies vorschreibt, die Hauptachsen für ϵ und μ nicht die gleiche Richtung zu haben. Allein μ ist, wie wir sahen, so wenig von 1 verschieden, daß wir in Annäherung in Richtung $[\epsilon_{11}]$ auch $[\mu_{11}]$ setzen können, ja wir werden praktisch die μ -Werte für alle nicht ferromagnetischen Stoffe = 1 setzen können, also z. B. $B_x = H_x$. Dann lauten unsere Gleichungen, geordnet nach x, y, z der allein stehenden Komponente:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial D_x}{\partial t} &= \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} & \frac{1}{c} \frac{\partial H_x}{\partial t} &= \frac{1}{[\epsilon_{22}]} \frac{\partial D_y}{\partial z} - \frac{1}{[\epsilon_{33}]} \frac{\partial D_z}{\partial y} \\ \frac{1}{c} \frac{\partial D_y}{\partial t} &= \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} & \frac{1}{c} \frac{\partial H_y}{\partial t} &= \frac{1}{[\epsilon_{33}]} \frac{\partial D_z}{\partial x} - \frac{1}{[\epsilon_{11}]} \frac{\partial D_x}{\partial z} \\ \frac{1}{c} \frac{\partial D_z}{\partial t} &= \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} & \frac{1}{c} \frac{\partial H_z}{\partial t} &= \frac{1}{[\epsilon_{11}]} \frac{\partial D_x}{\partial y} - \frac{1}{[\epsilon_{22}]} \frac{\partial D_y}{\partial x} \end{aligned} \right\} \text{ III}$$

Differenziert man die drei Gleichungen links nach der Zeit t und ersetzt $\frac{\partial H_x}{\partial t}$ usw. durch die Beziehungen der rechtsstehenden Gleichungen, so erhält man Gleichungen wie:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D_x}{\partial t^2} = \frac{1}{[\epsilon_{11}]} \frac{\partial^2 D_x}{\partial y^2} - \frac{1}{[\epsilon_{22}]} \frac{\partial^2 D_y}{\partial y \partial x} - \frac{1}{[\epsilon_{33}]} \frac{\partial^2 D_z}{\partial z \partial x} + \frac{1}{[\epsilon_{11}]} \frac{\partial^2 D_x}{\partial z^2}.$$

¹⁾ Es wird (siehe Seite 341) wiederum, auch auf die Hauptachsen bezogen, $D_1 = D_x$ usw., $E_1 = E_x$ usw., gesetzt.

Durch Addition und Subtraktion von $\frac{1}{[\epsilon_{11}]} \frac{\partial^2 D_x}{\partial x^2}$ auf der rechten Seite bekommt die Gleichung die symmetrische Gestalt:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D_x}{\partial t^2} = \frac{1}{[\epsilon_{11}]} \left(\frac{\partial^2 D_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 D_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 D_x}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{[\epsilon_{11}]} \frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{1}{[\epsilon_{22}]} \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{1}{[\epsilon_{33}]} \frac{\partial D_z}{\partial z} \right).$$

Entsprechend erhalten wir zwei Gleichungen für $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D_y}{\partial t^2}$ und $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D_z}{\partial t^2}$. Wir wollen alle drei als Gleichungssystem IV benennen. Werden anderseits die drei Gleichungen links des Systems III respektive nach x, y, z partiell differenziert und die neuentstandenen Ausdrücke addiert, so ergibt sich, daß $\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} \right) = 0$ ist. $\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z}$ ist also von der Zeit unabhängig. Mit Rücksicht auf das periodische Verhalten von \mathfrak{D} ist das nur möglich, wenn überhaupt $\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} = 0$.

Beide Beziehungen gestatten die Aussage, daß wir es hier in IV mit Wellengleichungen transversaler Schwingungen zu tun haben, wobei die Änderung des Vektors der elektrischen Verschiebung der veränderlichen Entfernung eines schwingenden Punktes aus der Ruhelage, also der Veränderung des Lichtvektors gleichgesetzt werden kann.

Um das einzusehen, setzen wir zunächst ein isotropes Medium mit nur einer unveränderlichen Konstanten ϵ voraus. Dann erhalten wir, da das letzte Klammerglied von IV (nach Absonderung des Faktors $\frac{1}{\epsilon}$) Null wird, für die \mathfrak{D} -Komponenten Gleichungen wie:

$$\frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{D}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{D}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{D}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{D}}{\partial z^2}. \quad \text{V}$$

Nun führt aber jede Theorie eines sich wellenartig ausbreitenden Zustandes zu einer Differentialgleichung von der Form: $\frac{1}{v^2} \frac{d^2 s}{dt^2} = \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial z^2}$, wobei v die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist, s mechanisch gesprochen der Entfernung des schwingenden Teilchens von der Ruhelage entspricht, also der periodischen Änderung der Größe, die wir beim Licht als Lichtvektor bezeichnet haben. Um eine transversale Schwingung handelt es sich dann, wenn für ebene Wellen $\frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial s_y}{\partial y} + \frac{\partial s_z}{\partial z} = 0$.

Somit können wir die Gleichungen V interpretieren als Wellengleichungen mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit $v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}}$ und der elektrischen Verschiebung als transversalem Lichtvektor¹⁾.

Im luftleeren Raum ist $\epsilon = 1$ und $\mathfrak{D} = \mathfrak{E}$. Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen muß daher im Vakuum mit der Geschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec. erfolgen. Das ist tatsächlich die Lichtgeschwindigkeit, so daß der Erklärung des Lichtes als elektromagnetische Schwingungen nichts im Wege steht.

¹⁾ Hätten wir die magnetische Permeabilität μ nicht gleich 1 gesetzt, so ergäbe sich für die isotrope Substanz $v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon \mu}}$.

Wären wir von den Gleichungen III rechts ausgegangen, so würden wir in analogem Verfahren, unter Voraussetzung isotroper Substanz ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33} = \epsilon$), Beziehungen erhalten haben wie:

$$\frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 H_x}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 H_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2}.$$

Daneben gilt allgemein (isotrop und anisotrop)

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_y}{\partial y} + \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0.$$

Also hat auch der Vektor \mathfrak{H} den Charakter eines transversalen Lichtvektors. Eine nähere Untersuchung zeigt übrigens, daß \mathfrak{H} senkrecht auf \mathfrak{D} steht. Es darf jedoch vermutet werden, daß die physiologische Wirkung des Lichtes der elektrischen Verschiebung zugeschrieben werden muß, die wir somit im folgenden als den maßgebenden Lichtvektor ansehen wollen.

In den Gleichungen IV tritt keine Beziehung zwischen λ und der Lichtgeschwindigkeit zutage. Dementsprechend ist im luftleeren Raum auch die Geschwindigkeit unabhängig von λ , das heißt $\frac{\lambda}{T} = \text{konstant}$.

Nun ist bereits oben darauf aufmerksam gemacht worden, daß dies in ponderablen Medien nicht mehr gilt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Lichtausbreitung von λ wird als Dispersion bezeichnet. Die Dispersionstheorie verlangt daher eine Erweiterung der *Maxwell-Hertzschen* Lichttheorie. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Erweiterung in der Berücksichtigung der bei elektromagnetischer Erregung sich in den Atomen abspielenden Prozesse beruht. Aber eine widerspruchsfreie Dispersionstheorie konnte bis jetzt noch nicht aufgestellt werden¹⁾. Es sei daher nur kurz auf folgendes aufmerksam gemacht. Wenn zwischen zwei Punkten eine elektrische Ladung oszilliert, so entsteht eine Störung, die einem in seiner Intensität wechselnden elektrischen Strom gleichkommt. Von solchen Oszillatoren gehen daher elektromagnetische Schwingungen aus. Nun müssen wir aber die Atome als Gebilde betrachten, die schwingende oder wenigstens in kreisender Bewegung befindliche Elektronen, das heißt elektrische Elementarquanten, besitzen. Die Atome wirken also als Oszillatoren und Resonatoren, und die Verhältnisse sind derart, daß Wellen der Frequenz des Lichtes entstehen können. (Frequenz einer Welle ist $= \nu = \frac{1}{T} = \text{reziproker Wert}$

der Schwingungsdauer). Trifft somit eine Lichterregung auf ein Atom, so werden sekundäre Lichtwellen ausgelöst, und die Bewegungsgrößen des Atomes, besonders aber die Eigenfrequenzen der Elektronen„schwingungen“ kommen in Rechnung. Hierbei ist Rücksicht zu nehmen auf die Seite 255 kurz erwähnte Quantentheorie. Sie sagt aus, daß Strahlung nur an gewisse Übergänge geknüpft ist, und daß die übertragene Energie nur quantenhaft abgegeben wird. Dabei tritt eine zweite Schwierigkeit der Anwendung der elektromagnetischen Lichttheorie in Erscheinung. Die Lichtschwingungen sind Sinusschwingungen. Das verlangt, daß auch die Elektronenbewegungen, die zur Lichtemission führen, einen bestimmten quasielastischen Charakter besitzen müssen. Warum dem so ist, läßt sich gleichfalls noch nicht völlig überblicken.

Es bedarf somit auch der Vorgang der Lichtausbreitung in Kristallen (mit dem wir uns ja einzig zu befassen haben) der Berücksichtigung der Fähigkeit der den Körper aufbauenden Teilchen, Wellen zu absorbieren (Absorptionsvermögen), zu reflektieren (Reflexionsvermögen) und selbst auszusenden (Emissionsvermögen). Die atomistische und bei Kristallen die atomistisch-strukturelle Betrachtung sind notwendige Ergänzungen der allgemeinen Theorie. Andererseits liegt gerade darin und in der sich eröffnenden

¹⁾ Neueste Versuche unter Anwendung statistischer Methoden stammen von *Bohr*.

Perspektive neuer Zusammenhänge die unbestrittene Überlegenheit der elektromagnetischen Auffassung vom Wesen des Lichtes. Wie sich einige der oben benutzten Begriffe in der einfachsten Form dieser Auffassung darstellen, möge zum Abschlusse dieses Exkurses noch erwähnt werden.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in Richtung der Wellennormalen ist in einem isotropen Medium ($\mu = 1$ vorausgesetzt) nach der elektromagnetischen Lichttheorie $= \frac{c}{\sqrt{\epsilon}}$. Der Brechungsindex ist definitionsgemäß $n: \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon}$.

Daraus würde folgen, daß die Brechungsindizes der Substanzen den Quadratwurzeln aus den Dielektrizitätskonstanten entsprechen. Wegen der Abhängigkeit des v von λ kann dies nicht streng gültig sein; daß aber für große Wellenlängen eine gewisse Übereinstimmung vorhanden ist, konnte durch experimentelle Bestimmungen gezeigt werden. Elektromagnetische Wellen von $\lambda =$ mehrere km bis $\lambda = 6 \cdot 10^{-1}$ cm lassen sich herstellen. Mit Hilfe solcher Vorgänge werden vorzugsweise die Dielektrizitätskonstanten bestimmt. Die Wellenlänge des äußersten Rot im physiologisch als Licht wirksamen Spektrum besitzen indessen ein λ von $7700 \cdot 10^{-8}$ cm. Zwischen beiden λ klafft also eine erhebliche Lücke, die allerdings zum Teil durch äußerstes Ultrarot (im Sonnenspektrum mit $\lambda = 53 \cdot 10^{-5}$ cm) und durch sogenannte Reststrahlen mit λ der Größenordnung 10^{-2} cm teilweise überbrückt wird. Würden wir die Abhängigkeit des n von λ kennen, so ließe sich natürlich aus der für langwelliges Spektrum bekannten Dielektrizitätskonstanten auf den Brechungsindex für beliebiges λ rückschließen. Diese sogenannten Dispersionsformeln müßten so gebaut sein, daß darin die Eigenfrequenzen der Atome auftreten. *Cauchy* hat gezeigt, daß wenigstens innerhalb des sichtbaren Lichtes häufig Beziehungen der Form $n = \lambda + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \dots$ die Abhängigkeit des n von λ gut beschreiben lassen. A , B und C sind individuelle, zu bestimmende Konstanten. Für weitere Extrapolationen eignen sich diese Formeln nicht.

Die Absorption des Lichtes beim Durchgang durch Kristalle verlangt wiederum eine Erweiterung des theoretischen Ansatzes. Es müssen Glieder hinzukommen, welche beim Fortschreiten der Bewegung die Energie der Lichtwellen vermindern. In den mechanischen Lichttheorien sind das Reibungskräfte. Nach der elektromagnetischen Lichttheorie sind zwei Erklärungsmöglichkeiten in Betracht zu ziehen. Einerseits wird in elektrischen Leitern die magnetische Feldstärke nicht nur durch den Verschiebungsstrom, sondern auch den Leitungsstrom bedingt. Die durch Leitung entstehenden elektrischen Ströme erzeugen jedoch *Joulesche* Wärme und der derart transformierte Teil der Energie geht für die Lichtenergie verloren. In der Tat sind die besten Leiter, die Metalle, auch die undurchsichtigsten Körper. Es lautet dann die allgemeine Formel von Seite 355

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{H} = 4\pi i + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t},$$

wobei i der Leitungsstrom ist

Die Lichtabsorption ist aber nicht nur auf gut leitende Körper beschränkt. So kommt anderseits noch die Möglichkeit in Betracht, daß durch das Mitschwingen der Elektronen die Schwingungen gedämpft werden, wobei nach klassischer, früherer Auffassung im besonderen an eine Art Reibung zu denken wäre. Wie die Quantentheorie im einzelnen diese Absorption sich vorzustellen hat, ist noch nicht ersichtlich.

Was schließlich noch die Bedeutung von Lichtstrahl, Wellennormale, Schwingungsrichtung und Polarisationssebene in der elektromagnetischen Lichttheorie betrifft, so läßt sich folgendes sagen. Der Lichtstrahl ist die Bahn der Energieübertragung. Wir können die Lichtstrahlen als Strömungslinien der Energie ansehen, sie stehen senkrecht auf den Vektoren der elektrischen und magnetischen Kraft (\mathfrak{E} und \mathfrak{H}). Da aber die elek-

trische Verschiebung als Lichtvektor angesehen wurde, stehen die Wellennormalen auf dem Vektor dieser elektrischen Verschiebung \mathfrak{D} senkrecht. Und da in anisotropen Medien im allgemeinen \mathfrak{D} und \mathfrak{E} nicht zusammenfallen, fallen auch Lichtstrahl und Wellennormale im allgemeinen nicht zusammen. \mathfrak{S} steht, wenn wir $\mu = 1$ setzen, sowohl auf \mathfrak{E} wie auf \mathfrak{D} senkrecht, das heißt, \mathfrak{S} steht senkrecht auf der von Lichtstrahl und Wellennormale gebildeten Ebene. Die Richtung von \mathfrak{S} fällt somit mit der Polarisationsrichtung geradlinig polarisierten Lichtes zusammen. Die Ebene: Wellennormale und \mathfrak{S} ist die Polarisationsebene. Das ergibt für die Fortpflanzung einer geradlinig polarisierten Schwingung im anisotropen Medium das in Fig. 384 dargestellte Gesamtbild.

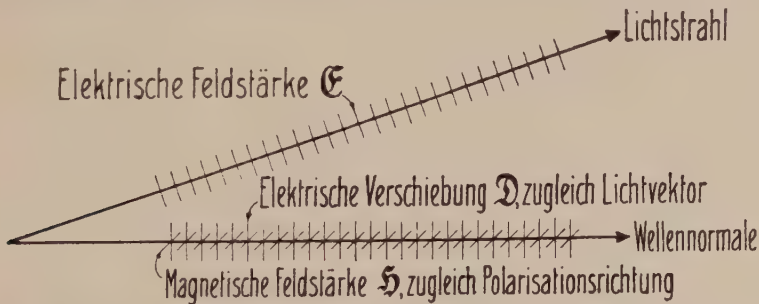


Fig. 384. Beziehung zwischen Lichtstrahl, Wellennormale, Schwingungsrichtung und Polarisationsebene nach der elektromagnetischen Lichttheorie.

b) Die Bestimmung des Brechungsindex, besonders für optisch isotrope Medien. (Reflexion, Brechung, Totalreflexion)

An der Grenzschicht zweier Medien wird die in einem Medium sich fortplanzende Lichtwelle teils reflektiert, teils dringt sie unter Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und damit der Richtung in das zweite Medium ein, sie wird, wie man sagt, gebrochen.

Elektrodynamisch stellt sich die Erscheinung wie folgt dar: Die Randschichten des zweiten Mediums übernehmen die Aufgabe, die nach außen reflektierte Welle hervorzubringen und als Ergebnis der Lichteinwirkung eine nach innen sich fortplanzende Kompensationswelle zu erzeugen.

Das erste Medium sei der leere oder luftgefüllte Raum, das zweite Medium ein Kristall, die Grenzfläche eine ebene, glatte, künstliche oder natürliche Fläche dieses Kristalles. Wie wir später sehen werden, verhalten sich kubische Kristalle optisch wie isotrope Medien. Es sei im allgemeinen ein derartiger Kristall vorausgesetzt, doch werden auch anisotrope Medien berücksichtigt, lediglich ohne Erwähnung eines erst später erläuterten Umstandes (Doppelbrechung). Wir nehmen ferner an, der leuchtende Punkt im ersten Medium sei unendlich weit von der Grenzfläche entfernt. Endliche Stücke der Wellenfläche in diesem Medium erscheinen dann eben (ebene Welle).

Die sich verschiebende Wellenfront ist eine Ebene, die auffallenden Lichtstrahlen und Wellennormalen sind einander parallel. Experimentell

läßt sich der Fall stets mit endlicher Lichtquelle realisieren, indem man die von einer Lichtquelle ausgehenden Strahlen mittels Linsen oder Hohlspiegeln parallel macht.

Das Lot auf die Grenzfläche des Kristalles wollen wir Einfallslot, den Winkel, den die einfallenden Wellennormalen mit diesem Lot bilden, Einfallswinkel, die Ebene der einfallenden Wellennormalen und des Einfallslotes Einfallsebene nennen. Der Winkel, den die Wellennormale der reflektierten Welle mit dem Einfallslot bildet, heißt dementsprechend Ausfallswinkel oder Reflexionswinkel.

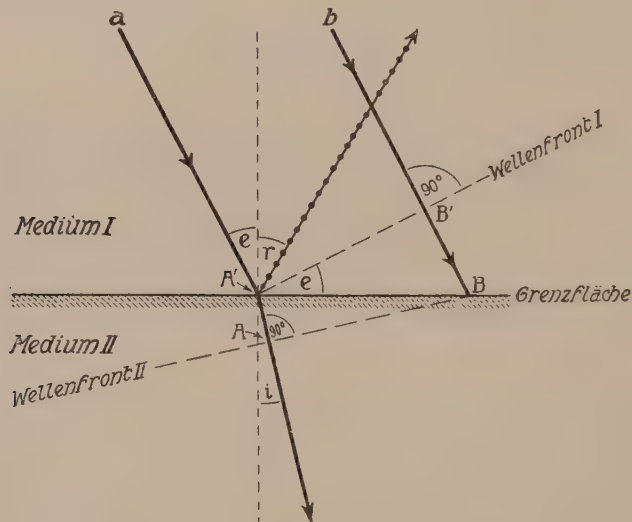


Fig. 385. Reflexion und Brechung.

Für eine ebene, glatte Kristallfläche gelten dann einem isotropen Medium gegenüber folgende Gesetze:

Die Wellennormalen des einfallenden und zurückgeworfenen Strahles liegen in einer Ebene, der Einfallsebene, Einfalls- und Ausfallswinkel sind gleich groß. Da im äußeren, isotropen Medium die Richtung der Wellennormalen mit der Strahlenrichtung übereinstimmt (s. Seite 347), gilt der Satz auch für die Strahlenrichtungen. Gebrauch davon ist bereits bei Betrachtung des Reflexionsgoniometers gemacht worden (siehe Seite 13). Bei näherer Untersuchung erweist sich die reflektierte Welle als teilweise polarisiert, bevorzugte Schwingungsrichtung ist die Senkrechte zur Einfallsebene. Die Stärke der Polarisation wechselt mit dem Einfallswinkel und ist bei durchsichtigen Mineralien bedeutend größer als bei opaken.

Betrachten wir nun die im Innern des Kristalles sich fortpflanzende Lichtwelle.

Die Fig. 385 stellt die Einfallsebene dar. Ein paralleles, homogenes Wellennormalenbündel (Strahlenbündel, da Medium I isotrop ist) falle auf die Grenzfläche. a und b seien die beiden äußersten Wellennormalenrichtungen. Die Wellenfront im Medium I ist eine senkrechte Fläche zu den Wellennormalen $a \dots b$. Die Wellenfront I gilt beispielsweise für den Moment des Auftreffens der Welle a auf die Grenzfläche. In einem späteren Zeitmoment, in dem die Welle b die Grenzfläche erreicht hat, sind alle dazwischen liegenden Wellen bereits ins Innere von II eingedrungen. Hierbei haben sie eine Geschwindigkeitsänderung erfahren, die in dem gezeichneten Beispiel eine Verzögerung ist. Diese Verzögerung ist im absoluten Sinne proportional der Länge des in II zurückgelegten Weges. Die Wellenfront in diesem Zeitmoment ist somit nicht mehr parallel zu der Wellenfront I, sondern weicht gegen a hin zurück (Wellenfront II). Die Wellennormale der zu a gehörigen Welle schließt einen Winkel i mit dem Einfallslot ein (Brechungswinkel), der kleiner ist als Winkel e (Einfallswinkel).

Nun treten die Winkel e und i noch beidseitig der Strecke $A'B$ auf (s. Fig. 385), woraus hervorgeht, daß

$$\frac{\sin e}{\sin i} = \frac{BB'}{AA'} = \frac{v_1}{v_2}$$

(da BB' und AA' Fortpflanzungswege der Wellennormalen im gleichen Zeitintervall sind).

Das ist das Brechungsgesetz. Es gilt für die Wellennormalen, ganz gleichgültig, ob das zweite Medium isotrop oder anisotrop ist, wenn es nur Homogenität besitzt.

Formuliert lautet es folgendermaßen:

Die Wellennormale des gebrochenen Strahles liegt in der Einfallsebene. Das Verhältnis des Sinus des Einfallswinkels zum Sinus des Brechungswinkels der Wellennormalen ist dem Verhältnis der Wellennormalengeschwindigkeiten gleich.

Nun haben wir den Brechungsindex als den reziproken Wert der Normalengeschwindigkeit definiert. Ist das Medium I leerer Raum, so ist somit der Brechungsindex n_2 des zweiten Mediums für die betreffende

Welle gegeben durch
$$\frac{\sin e}{\sin i} = n_2.$$

Angenähert gilt dies auch, wenn I Luft ist; ihr Brechungsindex ist $= 1,000294$, so daß dann
$$\frac{\sin e}{\sin i} = \frac{n_2}{1,000294}$$
 wird.

Der Brechungsindex (bzw. die Geschwindigkeit) einer bestimmten Welle läßt sich somit aus Einfalls- und Brechungswinkel der Wellennormalen berechnen. Auch das gebrochene Licht ist in sich isotrop verhaltenden Medien teilweise polarisiert. Die bevorzugte Schwingungsrichtung liegt aber in der Einfallsebene.

Ist das zweite Medium optisch isotrop, so fallen auch in ihm Wellennormale und Strahlenrichtung zusammen. Ist es optisch anisotrop, so gilt dies offenbar nur, wenn die Tangentialebene an die Wellenfläche in der betreffenden Richtung senkrecht auf dem Radius vom Mittelpunkte der Wellenfläche steht. Was wir nun direkt bei der Brechung beobachten können, ist der Verlauf der Strahlenrichtung. In den beiden genannten Fällen gilt für die Strahlenrichtung das Brechungsgesetz, der Brechungsindex läßt sich berechnen. Für ein optisch isotropes Medium wird er dabei immer gleich gefunden werden müssen, ob auch die Richtung des einfallenden (und damit des gebrochenen) Strahles wechselt. In allen anderen Fällen wird die Strahlenrichtung der gebrochenen Welle einen Winkel mit der Wellennormalen bilden, sie wird im allgemeinen nicht einmal mehr in der Einfallsebene liegen. Aus der Strahlenrichtung läßt sich ohne Kenntnis der Wellenflächenform nicht auf die Richtung der Wellennormalen, d. h. nach dem Brechungsgesetz nicht auf deren Geschwindigkeit, schließen. Die Geschwindigkeit selbst wird dann im allgemeinen eine Funktion der Wellennormalenrichtung sein.

Wir wollen nun ein Medium mit kleinerer Normalengeschwindigkeit optisch dichter nennen als ein Medium mit größerer Normalengeschwindigkeit. Jedes Medium, das optisch dichter als Luft ist, muß Brechungsindizes besitzen, die größer als 1,000294 sind. Das ist für alle flüssigen und festen Körper, also auch für alle Mineralien der Fall. Die Brechungsindizes für Mineralien liegen etwa zwischen 1,3 und 3,5.

Aus dem Brechungsgesetz folgt ohne weiteres der Satz:

Beim Übergang von einem optisch dünneren in ein optisch dichteres Medium wird die Wellennormale dem Einfallslot zugebrochen. Ferner: Bei senkrechtem Einfall (senkrechter Inzidenz) ändert die Wellennormale ihre Richtung nicht.

Das Brechungsgesetz gilt natürlich auch für den Übergang aus einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium. Wir brauchen nur in der Fig. 385 das zweite Medium ebenfalls als isotrop anzunehmen und den Strahlengang umzukehren. Es ergibt sich dann: Beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium wird die Wellennormale vom Einfallslot weggebrochen. Der Satz für die senkrechte Inzidenz bleibt selbstverständlich bestehen.

Darauf beruht nun die besondere Erscheinung der Totalreflexion. Wir denken uns den Kristall von einer Flüssigkeit mit höherem Brechungsindex N umgeben (Fig. 386). Lichtstrahlen oder Wellennormalen verschiedener Neigungen treffen auf die Kristallplatte auf und werden beim Durchgang vom Einfallslot weggebrochen. Gehört die Kristallplatte einem kubischen (optisch isotropen) Mineral an, so sind auch im Kristall Wellennormale und Strahlenrichtung ident. Das wollen wir zunächst voraussetzen. Es gibt dann im Medium mit dem Brechungsindex N einen Lichtstrahl (2) mit einem Einfallswinkel, der kleiner als 90° ist, zu dem nach dem Brechungsgesetz

$$\frac{\sin e}{\sin i} = \frac{n}{N}$$

ein Brechungswinkel von 90° gehört. (Streifende Brechung) ($\sin 90^\circ = 1$). Alle Strahlen, deren Einfallswinkel größer als der Einfallswinkel von 2 sind, werden überhaupt nicht mehr in den Kristall hineingebrochen. Sie müßten ja größere Brechungswinkel als 90° besitzen, beziehungsweise der $\sin i$ müßte größer als 1 sein, was unmöglich ist. Strahlen mit einem größeren Einfallswinkel werden daher in ihrer ganzen Intensität, das heißt total reflektiert, während die anderen Strahlen nur zum Teil reflektiert, zum Teil aber in das zweite Medium hineingebrochen werden. Man nennt den Einfallswinkel t , den der Grenzstrahl 2 bildet, den Grenzwinkel der Totalreflexion. Das Brechungsgesetz liefert die Beziehung

$$\frac{\sin t}{\sin 90^\circ} = \frac{n}{N}; \sin t = \frac{n}{N}; n = N \sin t.$$

Ist daher N bekannt, so läßt sich aus dem Grenzwinkel der totalen Reflexion n für optisch isotrope Mineralien bestimmen.

Ist die Platte optisch anisotrop, so gilt die Figur genau gleich für die Wellennormalen. Der Grenzwinkel bezieht sich aber praktisch auf die Lichtstrahlfortpflanzung. Es wird daher im allgemeinen der eigentliche Grenzwinkel nicht mit dem Grenzwinkel der Wellennormalen zusammenfallen. Die einfache Bestimmung ist nur in den Sonderfällen, wo dies eintritt, zulässig.

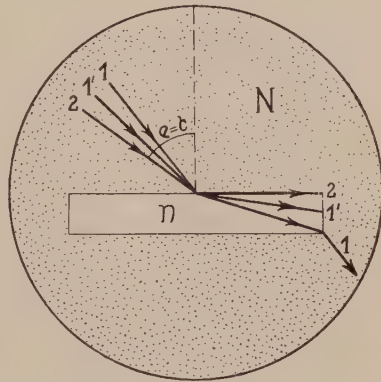


Fig. 386. Grenzwinkel t der Totalreflexion.

Die Gesetze der Reflexion und Brechung lassen sich in sehr einfacher Weise auf ein Prinzip zurückführen. Haben wir von einer Lichtquelle in Phasenübereinstimmung ausgehendes Licht (sogenannte kohärente Strahlung), das durch homogene Medien auf verschiedenen Wegen zu einem Punkte gelangen kann, so wird es, wie bereits *Fermat* (1650) zeigte, nur dann mit merklicher Intensität ankommen, wenn die optische Weglänge ein Minimum oder Maximum ist. Dabei gilt folgendes: Legt eine Welle in einem Medium mit dem Brechungsindex n den Weg s zurück, so nennen wir $s \cdot n$ die optische Weglänge. So ist zwischen zwei auf gleicher Seite einer spiegelnden Fläche gelegenen Punkten der kürzeste, durch Reflexion zustande kommende Weg derjenige, bei dem Einfallswinkel = Reflexionswinkel ist. Gleichfalls läßt sich zeigen, daß die kürzeste optische Weglänge zwischen zwei in verschiedenen, durch eine ebene Grenzfläche getrennten, isotropen Medien befindlichen Punkten derart liegt, daß dem Brechungsgesetze Genüge getan wird.

Die speziellen Methoden zur Brechungsindexbestimmung, die sich auf die soeben erläuterten Beziehungen stützen, sollen nun kurz besprochen werden. Wir setzen voraus, das Mineral verhalte sich optisch isotrop. Wir wissen, daß in besonderen Fällen ähnliche Verfahren bei

optisch anisotropen Substanzen möglich sind, darauf aber wird im Zusammenhang später zurückzukommen sein.

a) Methode der Minimalablenkung an Prismen. Aus dem Kristall wird ein Prisma geschliffen. Der Winkel zweier Prismenflächen (die an der sogenannten brechenden Kante zusammenstoßen) wird auf dem Goniometer gemessen. Zu dem Zweck muß die brechende Kante senkrecht gestellt werden. Dann läßt man ein paralleles Bündel von homogenem Licht auf eine der Flächen, deren Winkel gemessen wird, fallen. Das Licht dringt in den Kristall ein und wird beim Austritt auf der anderen Fläche wieder gebrochen. Es erfährt also gegenüber der ursprünglichen Richtung (in der Fig. 387 gestrichelt verlängert) eine Ablenkung, deren Winkel auf dem Teilkreis des Goniometers ge-

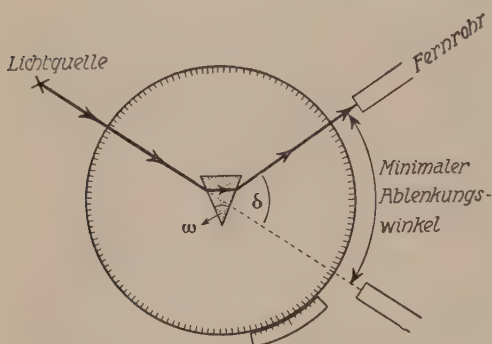


Fig. 387. Bestimmung des Brechungsindex mittels des Winkels minimaler Ablenkung durch Prismen.

gemessen werden kann. (Man sucht mit dem Fernrohr die Richtung des abgelenkten Strahles auf und mißt den Winkel, den dann das Fernrohr mit der ursprünglichen Strahlenrichtung bildet.)

Dieser Ablenkungswinkel ist je nach der Stellung des Prismas zum einfallenden Strahl verschieden groß. Es läßt sich konstruktiv zeigen, daß die Ablenkung ein Minimum ist, wenn der gebrochene

Strahl im Innern senkrecht auf der Winkelhalbierenden des brechenden Winkels steht. Dann ist der Strahlenverlauf bei Ein- und Austritt aus dem Prisma symmetrisch, und dies ergibt wiederum rein geometrisch die Beziehung

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (\delta + \omega)}{\sin \frac{1}{2} \omega},$$

wo ω der Prismenwinkel, δ der zu dieser Stellung gehörige Ablenkungswinkel ist. Durch Drehen des Prismas und Verfolgen des abgelenkten Strahles mit dem Fernrohr sucht man die Minimumablenkungsstelle auf und mißt das zugehörige δ . (Fig. 387.)

Nun haben wir bereits Seite 353 erwähnt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, also auch der Brechungsindex, im ponderablen Medium von λ abhängig ist. Lassen wir daher weißes Licht (Mischlicht) auf ein Prisma auffallen, so werden die δ -Winkel für verschiedene Farben verschieden groß sein. Das Licht wird spektral in seine Einzelteile zerlegt. Darauf beruht die Konstruktion der Seite 353 erwähnten Monochromatoren. Man blendet dann einen schmalen Streifen des Spaltraumes aus und untersucht in diesem Licht.

β) Methoden der Totalreflexion (Totalreflektometer). Man bringt eine planparallele Platte in ein Gefäß, das mit einer hoch lichtbrechenden Flüssigkeit gefüllt ist, deren Brechungsindex man kennt¹⁾ (analog Fig. 386), und bestimmt den Grenzwinkel der Totalreflexion (*Kohlrausch, Liebisch*).

Dem Prinzip nach näher erläutert soll hier das von *Abbe* und *Pulfrich* konstruierte Totalreflektometer werden, das in verschiedenen Modellen heute fast einzig im Gebrauch ist. Die auf der einen Seite plan geschliffene Platte des Untersuchungsminerals wird auf die plane Fläche einer Glashalbkugel von größerem und bekanntem Brechungsindex gebracht. Zwischen Platte und Halbkugel darf nicht ein niedriger brechendes Medium als das Mineral (etwa Luft) vorhanden sein, man verwendet daher als Bindemittel einen Tropfen Flüssigkeit von höherem Brechungsindex. (Er spielt weiterhin keine Rolle.) Dann läßt man mittels Spiegeln streifendes homogenes Licht auf die vertikalen Mineralplattenränder (am besten Ränder einer Kreisscheibe) fallen, so daß auch Strahlen vorhanden sind, die parallel zur Grenzebene einfallen. (Streifende Inzidenz.) Diese Strahlen werden in die höher brechende Glashalbkugel hineingebrochen, und der letzte parallel zur Grenzebene verlaufende Strahl bildet mit dem Einfallslot zwischen Platte und Halbkugel den Grenzwinkel der Totalreflexion t . Alle steiler auf die Kristallplatte fallenden Strahlen werden dem Einfallslot näher liegen, keiner kann außerhalb des Grenzwinkels fallen. Es ist das lediglich die Umkehr des Strahlenganges von Fig. 386.

Es pflanzt sich daher nach unten ein dem doppelten Grenzwinkel der Totalreflexion entsprechender Lichtkegel fort. Dieser wird beim Austritt aus der Kugel nicht gebrochen, da jeder Strahl als Radius auf dem Begrenzungs-element senkrecht steht. Mit einem drehbaren Fernrohr sucht man die Ränder des Lichtkegels auf. Bei richtiger Lage ist dann die eine Hälfte des Gesichtsfeldes hell, die andere dunkel. Auf einem Teilkreis kann der Winkel zwischen den beiden Lichtkegelrändern ($2t$) oder der Winkel des einen Randes gegenüber dem Einfallslot (t) gemessen werden. Da ferner N der Glashalbkugel bekannt ist, läßt sich n des Minerals nach der Formel auf Seite 363 berechnen (Fig. 388).

Man kann auch Licht von unten durch die Glaskugel einfallen lassen. Dann wird der innerhalb des Grenzwinkels liegende Teil des Strahlenkegels nur teilweise, der außerhalb gelegene Teil total reflektiert, so daß auf der andern Seite des Einfallslotes im Winkelabstande t die Helligkeit plötzlich zunimmt. Auch auf diese Helligkeitsgrenze kann mit dem Fernrohr eingestellt und so der Winkel bestimmt werden.

γ) Immersionsmethode von *Schröder van der Kolk* und *Becke*. Wenn wir die Umrisse eines farblosen, in eine Flüssigkeit getauchten Körpers wahrnehmen können, beruht dies nur auf der Geschwindigkeitsänderung, die das Licht beim Übertritt von einem ins andere Medium erleidet.

Sind die Brechungsindizes der beiden Medien gleich groß, so verschwindet der Umriß, das Mineral ist in der Flüssigkeit unsichtbar geworden. Je größer die Unterschiede der Brechungsindizes sind, um so

¹⁾ Der Brechungsindex von Flüssigkeiten kann aus der Minimalablenkung bestimmt werden, indem die Flüssigkeit in ein hohles Glasprisma mit planparallelen Wänden gegossen wird; dann verfährt man wie oben. Die Brechung von Glas spielt keine Rolle, da sowohl beim Ein- und Austritt zwei planparallele Wände vorhanden sind.

ausgeprägter, um so stärker ist das Relief, sowie das Hervortreten der Randlinie des eingetauchten Körpers. Das gilt sowohl für höheren Brechungsindex (positives Relief), als auch für niederen Brechungsindex (negatives Relief) des Körpers in bezug auf die Flüssigkeit. Diesen Umstand benutzt die Immersionsmethode, die in Verbindung mit dem Mikroskop an relativ feinem Mineralpulver ausführbar ist.

Man stellt eine ganze Serie von Flüssigkeiten her, deren verschiedene Brechungsindizes ein für allemal bestimmt werden. Die Differenzen der verschiedenen Brechungsindizes richten sich nach dem

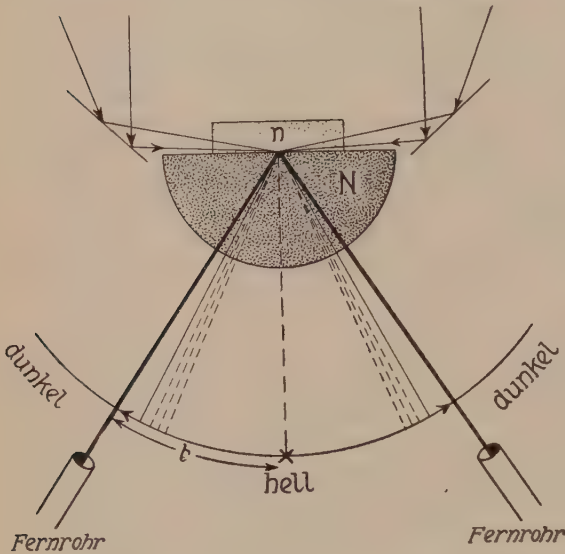


Fig. 388. Prinzip der Benutzung des Totalreflektometers zur Bestimmung der Lichtbrechung.

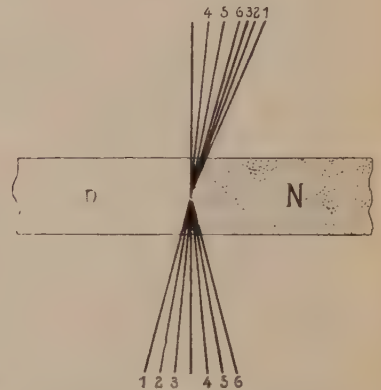


Fig. 389. Prinzip der Beckeschen Linie.

Grad der gewünschten Genauigkeit, mit der man einen unbekannten Brechungsindex bestimmen will. Es ist dann zu untersuchen, in welcher Immersions- (Eintauch-) flüssigkeit die Umrisse des Minerals nahezu oder ganz verschwinden. Ihr Brechungsindex kommt dem gesuchten am nächsten.

Nun wäre es bei einem ganz unbekannten Körper zeitraubend, alle Flüssigkeiten durchzuprobieren, wenn man bei vorhandenem Relief nicht sagen könnte, ob dieses positiv oder negativ ist. Ist die letztere Aussage möglich, so läßt sich nach dem Eingabelungsverfahren bald die gewünschte Flüssigkeit finden.

Diese Aussage ist nun möglich, wenn man eine von *Becke* gefundene Methode anwendet. Wir betrachten eine mehr oder weniger vertikal verlaufende Grenzzone zweier Medien mit verschiedenen Brechungsindizes unter dem Mikroskop. Das Medium mit N besitze höheren, das mit n niederen Brechungsindex.

Ein schmales Lichtbündel (konvergentes Licht) falle auf die Grenzzone. Der Einfallswinkel ist dem Einfallslot n/N gegenüber groß. Während die zuerst durch n gehenden Strahlen in das Medium N gebrochen werden, tritt für die in der Fig. 389

von rechts her auffallenden Strahlen Totalreflexion an der Grenze n/N ein. Dadurch wird die Lichtverteilung asymmetrisch. Auf der Grenze des Mediums mit dem höheren Brechungsindex summieren sich die Strahlen, so daß dort ein Streifen größerer Helligkeit entsteht (Fig. 389)¹⁾.

Durch die im Mikroskop-Tubus vorhandenen Linsen wird das Bild umgekehrt. Bei scharfem Einstellen des Bildes auf die Bildebene fällt der helle Lichtschein der total reflektierenden Strahlen direkt auf die Randzone. Jetzt heben wir den Tubus ein wenig, so daß die Bildebene tiefer, die Einstellebene höher zu liegen kommt. Wie die Fig. 390 zeigt, verschiebt sich dann die helle, von der Totalreflexion herrührende Linie (*Beckesche Linie*) gegen das Innere des stärker brechenden Mediums. Beim

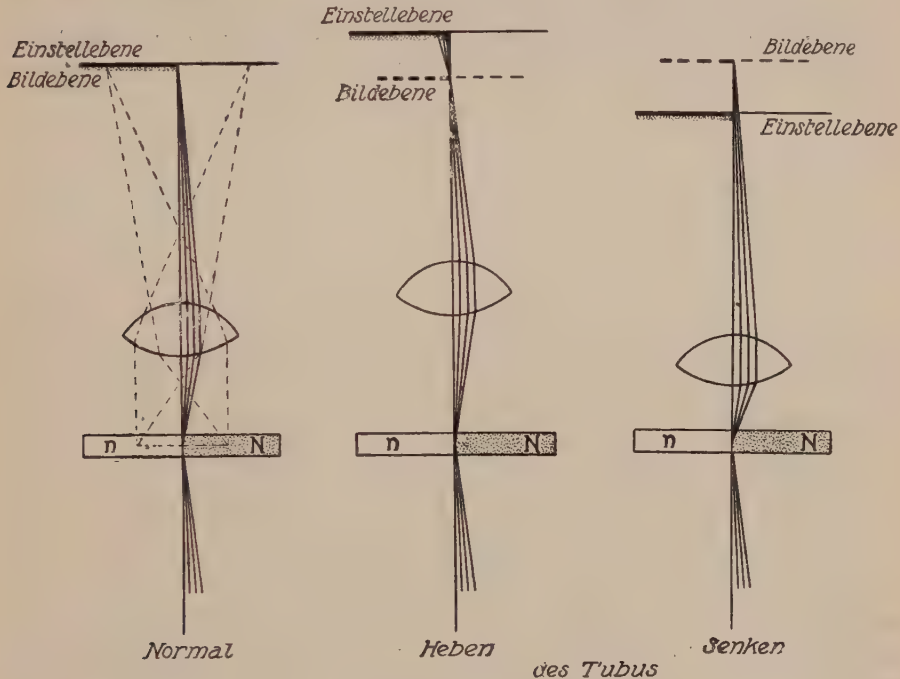


Fig. 390. Wandern der Beckeschen Linie.

Senken des Tubus tritt das Umgekehrte ein, die Linie wandert in das schwächer brechende Medium.

Indem man das Wandern dieser hellen Linien verfolgt, läßt sich bestimmen, welches von zwei angrenzenden Medien höhere, welches niedrigere Lichtbrechung besitzt. Dabei können beide Medien Kristalle, oder das eine Medium ein Kristall, das andere eine Einbettungsflüssigkeit sein. Für die Untersuchung der Lichtbrechungsverhältnisse der Einzelindividuen in Kristallaggregaten (Gesteinen) ist daher die Methode ebenfalls von unschätzbarem Wert.

Man kann auch ein zu untersuchendes Mineralsplitterchen in eine sicher höher lichtbrechende Flüssigkeit bringen, deren Brechungsindex durch Verdünnen mit irgend-

¹⁾ Neuere Untersuchungen (*Spangenberg*) haben übrigens dargetan, wie diese Erscheinungen noch mehr als durch den genannten Umstand durch Abbildungsphänomene erzeugt werden.

einer zweiten Flüssigkeit verringert wird. Man verdünnt so lange, bis die Umrisse des Minerals verschwinden, eine *Beckesche Linie* nicht mehr wahrzunehmen ist. Dann bestimmt man nach der Prismenmethode oder mittels Totalreflektometers den Brechungsindex der Flüssigkeit, der nun demjenigen des Minerals gleich ist.

c) Theoretische Kristalloptik. Die Indikatrix

Nach diesen Vorbereitungen können wir an die allgemeine Darlegung des optischen Verhaltens homogener anisotroper Körper gehen.

Die Brechungsindizes als reziproke Werte der zugehörigen Wellennormalengeschwindigkeiten sind die fundamentalen Größen, die uns gestatten, alle Erscheinungen abzuleiten. Der unmittelbar vorangehende Abschnitt hatte den Zweck, uns mit diesen Begriffen vertraut zu machen,

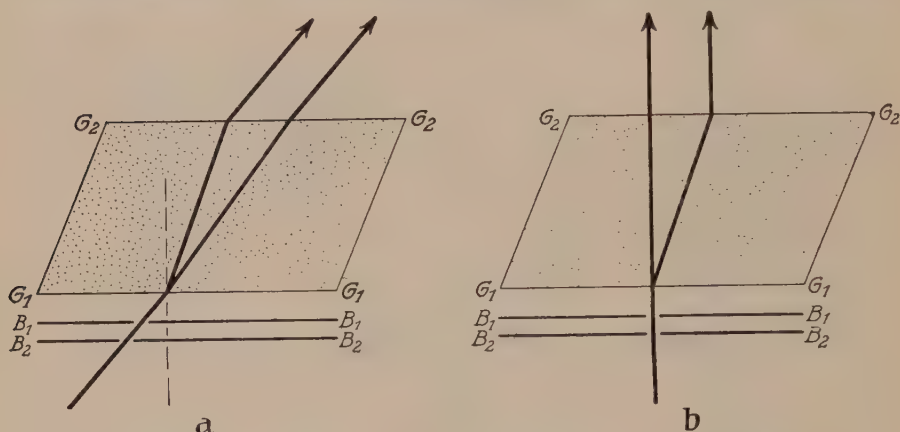


Fig. 391. Doppelbrechung (Kalkspat rhomboeder). Strahlengang.

zu zeigen, wie man wenigstens in den Fällen, wo Wellennormalen- und Strahlenrichtung zusammenfallen, aus dem Strahlengang bei der Brechung diese Werte bestimmen kann. Die Gesetze wurden in der Form mitgeteilt, in der sie auch gültig sind, wenn im Medium II die Wellennormalengeschwindigkeit von der Richtung abhängig ist. Auf zwei wesentliche Erscheinungen, die dann auftreten, ist aber noch keine besondere Rücksicht genommen worden, es sind das Doppelbrechung und Polarisation. Bevor wir an die allgemeine Darlegung gehen, sollen beide Erscheinungen an einem Beispiel demonstriert werden. Wir wählen dazu Kalkspat (CaCO_3), das rhomboedrisch-holoedrische Mineral, an dem von *Bartholinus* und *Huygens* diese Phaenomene entdeckt und zum erstenmal untersucht wurden.

Betrachten wir irgendeinen Gegenstand, beispielsweise Schrift, durch ein Kalkspatpaltungsrhomboeder, dessen eine Spaltfläche wir auf den Gegenstand legen, so erscheint dieser verdoppelt (deshalb der Name Doppelspat für Kalkspat).

Wir blenden (Fig. 391 a) durch zwei Blenden $B_1 B_1$ und $B_2 B_2$ ein schmales, paralleles Strahlenbündel von Licht heraus und lassen dieses in beliebiger Richtung auf eine Spalt-

fläche auffallen (G_1G_1). Dann sehen wir, daß aus der gegenüberliegenden Parallelfläche zwei parallele Lichtbündel austreten, die einen gewissen Abstand voneinander besitzen. Wir können uns das nur so erklären, daß im Kalkspat aus dem einen Strahlenbündel bei der Brechung zwei geworden sind, die sich in verschiedener Richtung fortpflanzen. Jedem Strahlenbündel entspricht eine Lichtwelle und eine Wellennormale. Wir werden vermuten, daß, wenn die Lichtstrahlen verschiedene Brechung aufweisen, die Wellennormalen verschiedene Geschwindigkeit besitzen. Es wären dann aus einer Lichtwelle zwei mit verschiedener Geschwindigkeit entstanden.

Jetzt lassen wir das Licht senkrecht auf die eine Spaltfläche auffallen (Fig. 391 b). Wir wissen dann, daß nach dem Brechungsgesetz die Wellennormalen ihre Richtung nicht verändern. Dennoch sehen wir zwei Strahlen austreten. Es müssen sich also in ein und derselben Richtung (Richtung des Einfallslotes) zwei Wellennormalen fortbewegen, und die Wellenflächen müssen verschiedene Form haben, da die Strahlen nicht aufeinanderfallen. Zu verschiedener Form der Wellenfläche muß aber im allgemeinen auch eine verschiedene Geschwindigkeit gehören, so daß wir sagen können: in ein und derselben Normalenrichtung pflanzen sich zwei Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit fort. Dieses Phaenomen, das wir (oft allerdings nicht so leicht) bei allen nichtkubischen Kristallen wahrnehmen können, heißt Doppelbrechung. Untersuchen wir im letzten Beispiel die austretenden zwei Strahlenbündel, beziehungsweise die beiden austretenden Lichtwellen, so finden wir, daß sie polarisiert sind, und zwar so, daß die Schwingungsrichtungen senkrecht aufeinander stehen. Wir können das folgendermaßen demonstrieren: Bereits ist erwähnt worden, daß das an ebenen Platten reflektierte Licht teilweise polarisiert ist. Fällt es in einem Winkel auf die Platte, dessen Tangente dem Brechungsindex der Platte gleich ist (*Brewster*), so ist es größtenteils, das heißt fast ganz, polarisiert.

Derartiges Licht lassen wir nun senkrecht auf die Kalkspatplatte fallen. Drehen wir die Kalkspatplatte um die Richtung des reflektierten Strahlenbündels, so nehmen wir folgendes wahr: In einer gewissen Stellung verschwindet (wenigstens nahezu) das eine Strahlenbündel; gleichzeitig kommt dem andern die größte Helligkeit zu.

Drehen wir, von dieser Stellung ausgehend, weiter, so ändern sich die Intensitäten. Das verschwundene Strahlenbündel erscheint wieder, seine Lichtintensität nimmt zu, während die des andern abnimmt. Dabei bewegt sich das eine Strahlenbündel ständig. Nach 90° Drehung besitzt das Strahlenbündel, das in der Ausgangsstellung verschwunden war, maximale Helligkeit, während das dort helle nun verschwunden ist.

Verwenden wir statt der Mineralplatte irgendeinen durchsichtigen isotropen Körper, so sehen wir nur ein Strahlenbündel, und dieses bleibt gleich hell, wie wir auch den Körper drehen. Es handelt sich daher tatsächlich um eine Eigenschaft, die den in der Kalkspatplatte erzeugten Lichtstrahlen zukommt.

Wir schauten auf die Gegenfläche in Richtung der beiden Wellennormalen und nahmen wahr, daß für jeden Strahl eine der durch die Wellennormalen gehenden Ebenen sich grundsätzlich verschieden verhält zu der senkrecht dazu stehenden. Das ist aber nach Seite 348 das Kennzeichen der Polarisation. Die eine von diesen Ebenen würden wir Polarisationsebene, die senkrecht dazu stehende aber Ebene der Schwingungsrichtung nennen. Nach Seite 360 wurde angenommen, die bevorzugte Schwingungsrichtung der vom Spiegel reflektierten Wellen stehe senkrecht auf der Einfallsebene. Hat das Strahlenbündel der einen im Kalkspat erzeugten Welle maximale Helligkeit, so wird ihre Schwingungsrichtung der Schwingungsrichtung der einfallenden Welle parallel gesetzt.

Die Schwingungsrichtungen der beiden durch Doppelbrechung entstandenen Strahlen stehen somit senkrecht aufeinander.

Kalkspat ist nur ein zu makroskopischen Untersuchungszwecken besonders geeignetes Beispiel. Die Erfahrung lehrt, daß folgende Verallgemeinerung der gefundenen Ergebnisse zulässig ist.

In einem optisch anisotropen Medium pflanzen sich im allgemeinen in ein und derselben Richtung als Wellennormalenrichtung zwei Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit fort. Sie sind senkrecht zueinander polarisiert, das heißt, die Schwingungsrichtungen bilden miteinander einen rechten Winkel.

Wir haben keinen Grund anzunehmen, daß nicht jede Richtung in einem Kristall Schwingungsrichtung einer senkrecht zu ihr sich fortpflanzenden Welle sein kann. Eine in einer bestimmten Richtung schwingende Welle wird sich mit einer bestimmten Normalengeschwindigkeit fortpflanzen, es kommt ihr ein bestimmter Brechungsindex als reziproker Wert dieser Normalengeschwindigkeit (gemessen an der Geschwindigkeit im leeren Raum) zu. Wir denken uns nun von irgend einem Punkt im Innern eines asymmetrischen Kristalles alle möglichen Richtungen ausstrahlen. Vom Zentralpunkt tragen wir in jeder Richtung in einem bestimmten Maßstabe eine Strecke ab, die der Größe des Brechungsindex derjenigen Welle einer homogenen Lichtart entspricht, die in dieser Richtung schwingt. Durch die Endpunkte wird eine räumliche Figur bestimmt, wir nennen sie nach *Fletcher* die Indikatrix.

Von welcher Lichttheorie wir auch ausgehen, immer führt die Untersuchung zu einer Beziehung, die sich in die Form kleiden läßt

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\cos^2 \varphi_1}{n_\alpha^2} + \frac{\cos^2 \varphi_2}{n_\beta^2} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{n_\gamma^2}.$$

In der Formel sind n_α , n_β , n_γ die Brechungsindizes dreier besonderer, senkrecht aufeinander stehender Schwingungsrichtungen, die zu Koordinatenachsen gewählt werden. Die Winkel φ_1 , φ_2 , φ_3 sind die Neigungswinkel einer beliebigen Richtung in bezug auf diese Koordinatenachsen, n ist dann der Brechungsindex derjenigen Welle, die in dieser Richtung schwingt. Die Gleichung ist aber nichts anderes als die Gleichung eines dreiachsigen Ellipsoides in Polarkoordinaten, mit n_α , n_β , n_γ als den drei Halb-Hauptachsen. Die Indikatrix ist somit im allgemeinen in Kristallen ein dreiachsiges Ellipsoid.

Die elektromagnetische Lichttheorie gestattet, die Gleichung der Indikatrix sofort abzuleiten. Wir haben gesehen, daß nach dieser Auffassung $V_\varepsilon = n$ ist, für eine Welle, die in der Richtung von ε schwingt. Nun erhielten wir Seite 341 für die Dielektrizitätskonstanten in der Richtung φ_1 , φ_2 , φ_3 zu den Hauptachsen die Gleichung

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\cos^2 \varphi_1}{[\varepsilon_{11}]} + \frac{\cos^2 \varphi_2}{[\varepsilon_{22}]} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{[\varepsilon_{33}]}.$$

Nennen wir $V_\varepsilon = n$, $V_{\varepsilon_{11}} = n_\alpha$, $V_{\varepsilon_{22}} = n_\beta$, $V_{\varepsilon_{33}} = n_\gamma$, so resultiert die obige Gleichung.

Fresnel war der erste, der versucht hat, durch einen derartigen Ansatz das optische Verhalten der Kristalle verständlich zu machen. Sind die drei Hauptachsen in Richtung und Länge (also Lage und Werte von n_α , n_β , n_γ als Halbachsen) bekannt, so ist das ganze Ellipsoid bestimmt. Es läßt sich dann nach der obigen Formel die Fortpflanzungsgeschwindigkeit irgendeiner Welle von gegebener Schwingungsrichtung berechnen. Von der zu einer Schwingungsrichtung gehörigen Wellennormalen wissen wir eines sicher: sie steht auf der Schwingungsrichtung senkrecht. Der Versuch mit Kalkspat hat ferner gezeigt, daß zu jeder Wellennormalen noch eine zweite Schwingungsrichtung (ener in gleicher Richtung mit anderer Geschwindigkeit sich fortpflanzenden Welle) gehört, die ihrerseits auf der ersten Schwingungsrichtung und natürlich auch auf der Wellennormalen senkrecht steht. Die drei zusammengehörigen Richtungen stehen also wechselweise aufeinander senkrecht. Zur genauen Bestimmung der Lage zweier von ihnen aus der Lage der dritten ist die Kenntnis noch eines Satzes notwendig.

Wir denken uns eine Wellennormale in ihrer Richtung gegeben, beispielsweise durch die Winkel ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , die sie mit den Hauptachsen der Indikatrix bildet. Schwingungsrichtungen, die sie benutzen kann,

müssen in einer auf ihr senkrecht stehenden Ebene liegen, die wir durch den Mittelpunkt der Indikatrix konstruieren. Die Diametralebenen durch ein dreiachsiges Ellipsoid schneiden (mit zwei Ausnahmen, die wir sofort kennen lernen werden) die Oberfläche der Indikatrix in Ellipsen. Die Radien vom Mittelpunkte dieser Schnittellipse geben die reziproken Werte der Geschwindigkeiten an, mit denen sich eine Welle fortpflanzen könnte, die in der betreffenden Richtung schwingt. Eine nicht polarisierte Lichtwelle mit einer Normalenrichtung senkrecht zur Schnittellipse müßte somit jeden Moment ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit ändern (nämlich in dem Maße, wie sie die Schwingungsrichtung ändert).

Welches nun auch der tatsächliche Vorgang ist, es erscheint uns verständlich, daß wir ihn als bestehend aus zwei senkrecht zueinander

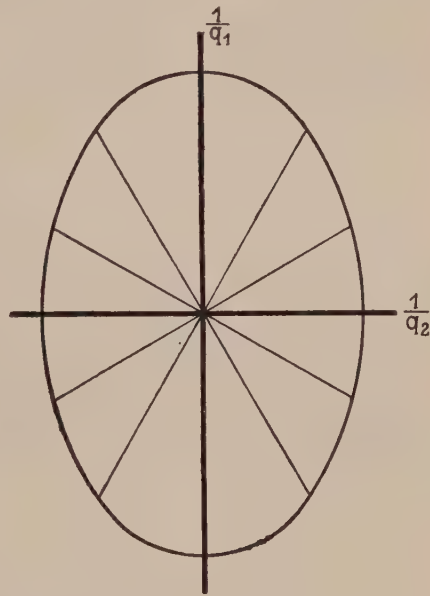


Fig. 392. Schnittellipse durch die Indikatrix.

polarisierten Wellen verschiedener Geschwindigkeit beurteilen können. Es erscheint weiter verständlich (das aber ist der Ergänzungssatz), daß die Schwingungsrichtungen dem größten und kleinsten Durchmesser der Schnittellipse entsprechen (Fig. 392). Da die reziproken Werte dieser Halbdurchmesser (die als Hauptachsen einer Ellipse immer senkrecht aufeinander stehen) die Geschwindigkeiten angeben, pflanzt sich somit die eine Welle mit der größtmöglichen, die andere mit der kleinstmöglichen Geschwindigkeit fort, die zur betreffenden Wellennormalen gehören kann.

Mathematisch ergeben sich die Brechungsindizes n_1 , n_2 aus den Winkeln ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 der Wellennormalen gemäß den beiden Lösungen der Gleichung:

$$\frac{\cos^2 \psi_1}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}} + \frac{\cos^2 \psi_2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} + \frac{\cos^2 \psi_3}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}} = 0.$$

Die Schwingungsrichtungen lassen sich ebenfalls aus ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 bestimmen.

Auch diese Beziehung ist eine unmittelbare Folge aus den Hauptgleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie. Als Komponenten des maßgebenden Lichtvektors betrachten wir die Komponenten der dielektrischen Verschiebung \mathfrak{D} . Sind $\cos \varphi_1$, $\cos \varphi_2$, $\cos \varphi_3$ die Richtungskosinus einer Schwingung; $\cos \psi_1$, $\cos \psi_2$, $\cos \psi_3$ die Richtungskosinus der zugehörigen Wellennormalen bezogen auf die Hauptachsen der Dielektrizitätskonstanten, so lauten für die Komponenten des Lichtvektors die Gleichungen¹⁾ von Seite 350

$$\begin{aligned} s_x = D_x &= A \cos \varphi_1 \cos \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{(x \cos \psi_1 + y \cos \psi_2 + z \cos \psi_3) n}{c} \right) \\ s_y = D_y &= A \cos \varphi_2 \cos \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{(x \cos \psi_1 + y \cos \psi_2 + z \cos \psi_3) n}{c} \right) \\ s_z = D_z &= A \cos \varphi_3 \cos \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{(x \cos \psi_1 + y \cos \psi_2 + z \cos \psi_3) n}{c} \right). \end{aligned}$$

Nun haben wir diese Gleichungen in das Gleichungssystem IV auf Seite 356 einzusetzen. Es treten dort eine Reihe von Differentialquotienten auf, die wir zweckmäßig zuerst ableiten. Dabei wollen wir den allen diesen Quotienten gemeinsamen Faktor $-A \left(\frac{2\pi}{T} \right)^2 \cos \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{(x \cos \psi_1 + y \cos \psi_2 + z \cos \psi_3) n}{c} \right)$ zur Abkürzung mit K bezeichnen.

¹⁾ $x \cos \psi_1 + y \cos \psi_2 + z \cos \psi_3$ entspricht dem Abstand x vom Ausgangspunkt auf der Wellennormale, indem dort die Fortpflanzungsrichtung zur x -Achse genommen wurde. Jetzt liegt sie schief zu allen drei Achsen. Der auf die x -Komponente fallende Anteil des Vektors ist $\cos \varphi_1$ mal dem Lichtvektor usw. Statt der \sin -Funktion ist die \cos -Funktion gewählt. Das bedeutet eine belanglose Veränderung des Anfangspunktes der Zeitzählung. Für λ steht $\frac{cT}{n}$, denn es ist $\lambda = vT$ und $v = \frac{c}{n}$, wenn c die im luftleeren Raum vorhandene Lichtgeschwindigkeit, n den für die Schwingung in Frage kommenden Brechungsindex bedeuten.

Wir erhalten:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 D_x}{\partial t^2} &= K \cos \varphi_1; \quad \frac{\partial^2 D_y}{\partial t^2} = K \cos \varphi_2; \quad \frac{\partial^2 D_z}{\partial t^2} = K \cos \varphi_3 \\ \frac{\partial^2 D_x}{\partial x^2} &= K \frac{n^2}{c^2} \cos^2 \psi_1 \cos \varphi_1; \quad \frac{\partial^2 D_x}{\partial y^2} = K \frac{n^2}{c^2} \cos^2 \psi_2 \cos \varphi_1; \quad \frac{\partial^2 D_x}{\partial z^2} = K \frac{n^2}{c^2} \cos^2 \psi_3 \cos \varphi_1 \\ \frac{\partial^2 D_y}{\partial x^2} &= K \frac{n^2}{c^2} \cos^2 \psi_1 \cos \varphi_2 \text{ usw.} \\ \frac{\partial^2 D_x}{\partial x \partial y} &= K \frac{n^2}{c^2} \cos \psi_1 \cos \psi_2 \cos \varphi_1; \quad \frac{\partial^2 D_y}{\partial x \partial y} = K \frac{n^2}{c^2} \cos \psi_1 \cos \psi_2 \cos \varphi_2 \text{ usw.}\end{aligned}$$

Die Einsetzung der erhaltenen Werte in die Gleichung IV auf Seite 356 ergibt nach Kürzung durch $\frac{K}{c^2}$ und unter Berücksichtigung von $\cos^2 \psi_1 + \cos^2 \psi_2 + \cos^2 \psi_3 = 1$:

$$\begin{aligned}\cos \varphi_1 &= \frac{n^2}{[\varepsilon_{11}]} \cos \varphi_1 - n^2 \cos \psi_1 \left(\frac{\cos \psi_1 \cos \varphi_1}{[\varepsilon_{11}]} + \frac{\cos \psi_2 \cos \varphi_2}{[\varepsilon_{22}]} + \frac{\cos \psi_3 \cos \varphi_3}{[\varepsilon_{33}]} \right) \\ \cos \varphi_2 &= \frac{n^2}{[\varepsilon_{22}]} \cos \varphi_2 - n^2 \cos \psi_2 \left(\frac{\cos \psi_1 \cos \varphi_1}{[\varepsilon_{11}]} + \frac{\cos \psi_2 \cos \varphi_2}{[\varepsilon_{22}]} + \frac{\cos \psi_3 \cos \varphi_3}{[\varepsilon_{33}]} \right) \\ \cos \varphi_3 &= \frac{n^2}{[\varepsilon_{33}]} \cos \varphi_3 - n^2 \cos \psi_3 \left(\frac{\cos \psi_1 \cos \varphi_1}{[\varepsilon_{11}]} + \frac{\cos \psi_2 \cos \varphi_2}{[\varepsilon_{22}]} + \frac{\cos \psi_3 \cos \varphi_3}{[\varepsilon_{33}]} \right).\end{aligned}$$

Wir dividieren die Gleichungen durch n^2 , nennen den Klammerausdruck rechts zur Abkürzung G und lösen nach $\cos \varphi_1$ auf:

$$\cos \varphi_1 = \frac{-G \cdot \cos \psi_1}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{[\varepsilon_{11}]}} \quad \cos \varphi_2 = \frac{-G \cdot \cos \psi_2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{[\varepsilon_{22}]}} \quad \cos \varphi_3 = \frac{-G \cdot \cos \psi_3}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{[\varepsilon_{33}]}}.$$

Nun besteht zwischen der Richtung des Lichtvektors und der Wellennormalenrichtung die Beziehung, daß beide aufeinander senkrecht stehen. Analytisch-geometrisch bedingt dies die Gleichung: $\cos \varphi_1 \cos \psi_1 + \cos \varphi_2 \cos \psi_2 + \cos \varphi_3 \cos \psi_3 = 0$. Multiplizieren wir also die obigen Gleichungen beziehungsweise mit $\cos \psi_1$, $\cos \psi_2$, $\cos \psi_3$ und addieren, so resultiert:

$$-G \left(\frac{\cos^2 \psi_1}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{[\varepsilon_{11}]}} + \frac{\cos^2 \psi_2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{[\varepsilon_{22}]}} + \frac{\cos^2 \psi_3}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{[\varepsilon_{33}]}} \right) = 0.$$

Nach Einsetzen von $n\alpha^2 = [\varepsilon_{11}]$; $n\beta^2 = [\varepsilon_{22}]$; $n\gamma^2 = [\varepsilon_{33}]$ und Weglassen des Faktors¹⁾ resultiert die genannte Beziehung.

Daß die im Kristall sich fortpflanzende Welle die zum größten und kleinsten Brechungsindex gehörigen Schwingungen benutzt, ist übrigens auch in Übereinstimmung mit dem Seite 363 erwähnten *Fermatschen* Prinzip von der minimalen und maximalen optischen Weglänge.

Die konstruktive Lösung ist im folgenden Satz enthalten, der direkt aus den obigen Darlegungen folgt:

Die Wellennormalengeschwindigkeiten für eine bestimmte Fortpflanzungsrichtung sind gegeben durch die reziproken Halbachsen der Ellipse, in welcher die Indikatrix von der zu jener Richtung senkrechten Diametralebene geschnitten wird.

¹⁾ Der Faktor selbst ist wegen der Koeffizienten $\frac{1}{\varepsilon_{11}}$ usw. nicht Null.

Die Richtungen dieser Halbachsen geben zugleich die Schwingungsrichtungen an (Fig. 393).

Das ist der fundamentale Satz der gesamten Kristalloptik.

Er zeigt uns, daß, sobald die Lage der Indikatrix und ihre Größe bekannt ist, alle optischen Verhältnisse klargelegt sind. Wir können ja, da wir für jede Richtung die Normalengeschwindigkeiten kennen, die Wellenflächen bestimmen und aus den Wellenflächen, sofern es uns interessiert, die zu einer Wellennormalen gehörigen Strahlenrichtungen. Damit lassen sich aber die optischen Vorgänge auf ein Ellipsoid zurück-

führen, und wie dieses Ellipsoid sich für die einzelnen Kristallsysteme spezialisiert, haben wir bereits Seite 264 gesehen und in den vorhergehenden Abschnitten mehrfach diskutiert.

Wegen der Wichtigkeit der optischen Verhältnisse für die Kristallbestimmung seien die Eigenschaften eines dreiaxigen Ellipsoids nochmals etwas näher betrachtet.

Von den drei Hauptachsen der Indikatrix gibt die eine (als Hauptachse) die Schwingungsrichtung der Welle mit größtem Brechungsindex (kleinster Geschwindigkeit), die andere die der Welle mit kleinstem Brechungsindex (größter Geschwindigkeit) an, während der dritten ein mittlerer Brechungsindex zukommt.

Den kleinsten Brechungsindex bezeichnen wir mit n_α , den größten mit n_γ , den der

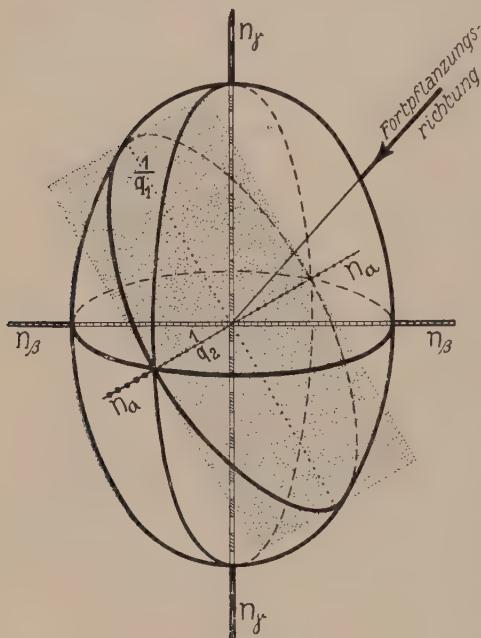


Fig. 393. Diametralschnitt mit Schnittellipse durch die Indikatrix zur Bestimmung der Schwingungsrichtungen für eine bestimmte Fortpflanzungsrichtung.

dritten Ellipsoidachse mit n_β .

$$n_\alpha < n_\beta < n_\gamma; \text{ Geschwindigkeiten: } \frac{1}{n_\alpha} > \frac{1}{n_\beta} > \frac{1}{n_\gamma}.$$

Alle drei Brechungsindizes zusammen werden als Hauptbrechungsindizes, die betreffenden Schwingungsrichtungen als Hauptschwingungsrichtungen (Elastizitätsachsen) bezeichnet. Die Ebene je zweier ist eine Hauptschnittebene.

In der Schwingungsrichtung von n_α pflanzen sich, wie aus dem Fundamentalsatz hervorgeht, zwei Wellen fort mit den Geschwindigkeiten $\frac{1}{n_\gamma}$ und $\frac{1}{n_\beta}$ und den n_γ und n_β entsprechenden Schwingungsrichtungen.

Zur Richtung von n_γ als Wellennormalen gehören die Geschwindigkeiten $\frac{1}{n_\alpha}$ und $\frac{1}{n_\beta}$ usw. (Fig. 394).

Die Konstruktion der Wellenflächen (oder wie sie auch genannt werden Strahlenflächen) würde uns ferner zeigen, daß in diesen Rich-

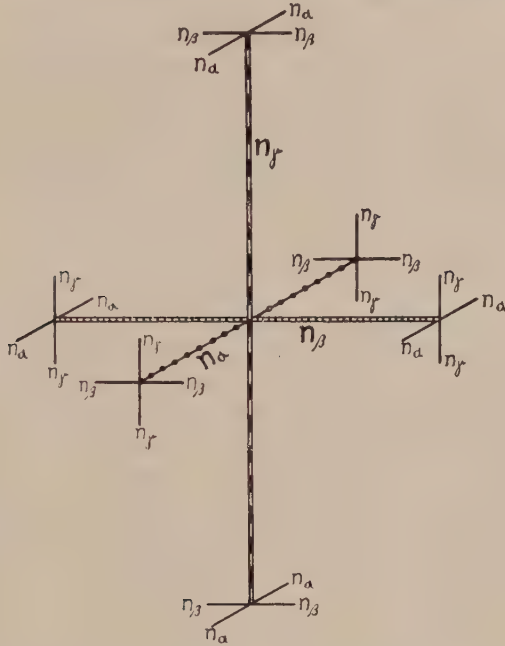


Fig. 394. Schwingungsrichtungen für Wellennormalen parallel den Hauptachsen der Indikatrix.

tungen Wellennormale und Strahl zusammenfallen, so daß zur Bestimmung der Hauptbrechungsindizes auch die früher erläuterten Methoden angewandt werden können¹⁾.

¹⁾ Nach der elektromagnetischen Lichttheorie steht die Wellennormale auf \mathfrak{D} , die Strahlenrichtung auf \mathfrak{E} senkrecht. Zwischen beiden Richtungen herrscht aber die Beziehung von Seite 341 oder, auf die Hauptachsen bezogen, die Beziehung

$$D_x = [\epsilon_{11}] E_x \quad D_y = [\epsilon_{22}] E_y \quad D_z = [\epsilon_{33}] E_z$$

Das ist aber eine Beziehung analog der zwischen W und V von Seite 328. Es gelten daher die gleichen Sätze zwischen der Richtung von \mathfrak{D} und \mathfrak{E} , somit auch der Wellennormalen und Strahlenrichtungen wie dort. Schreiben wir zunächst:

$$E_x = \frac{1}{[\epsilon_{11}]} D_x \quad E_y = \frac{1}{[\epsilon_{22}]} D_y \quad E_z = \frac{1}{[\epsilon_{33}]} D_z,$$

so lautet der Satz:

Ist die Schwingungsrichtung \mathfrak{D} , somit auch die Wellennormalenrichtung bekannt, so erhält man die Richtung senkrecht zum Strahl, somit auch die Strahlenrichtung, durch Konstruktion einer Ellipsoidfläche mit $V_{\epsilon_{11}} = n_\alpha$, $V_{\epsilon_{22}} = n_\beta$, $V_{\epsilon_{33}} = n_\gamma$ in

Für alle Diametralebenen, die durch eine Ellipsoidhauptachse gehen, ist diese Achse ein Hauptdurchmesser der Schnittellipsen, also eine Schwingungsrichtung für die Wellennormale senkrecht zur Diametralebene. Die Wellennormalen liegen dann ihrerseits alle in der Hauptschnittebene, die auf dieser Schwingungsrichtung senkrecht steht.

In beliebiger Wellennormalenrichtung senkrecht zu einer Hauptachse pflanzt sich somit die eine Welle immer mit dem reziproken Wert der Hauptachse als Geschwindigkeit fort. Auch für diese Welle fallen Strahlen- und Wellennormalenrichtung zusammen.

Betrachten wir nun die durch n_β gehenden Diametralebenen. Für sie alle ist n_β eine Hauptachse der Schnittellipse. Die andere Hauptachse nimmt, da sie senkrecht auf n_β steht, irgendeine Lage in dem Hauptschnitt n_α, n_γ ein. Nun gibt es beidseitig von n_γ einen Radius vom Mittelpunkt der Hauptellipse n_α, n_γ , der gleich n_β ist, da n_β selbst

Richtung und Länge als Halbachsen (das ist die Indikatrix), indem man D als Radiusvektor dieses Ellipsoides betrachtet und nun die Richtung der Normalen auf die Tangentialfläche an das Ellipsoid im Endpunkt des Radiusvektors aufsucht. Daraus ergibt sich, daß im dreiachsigen Ellipsoid nur für die Richtungen der Hauptachsen Strahlen- und Wellennormalenrichtungen zusammenfallen.

Konstruiert man die Reziprokalfläche zur Indikatrix mit $\frac{1}{n_\alpha} = a, \frac{1}{n_\beta} = b, \frac{1}{n_\gamma} = c$, den Hauptlichtgeschwindigkeiten als Halbachsen, so vertauschen auch hier Radiusvektor und Normale zur Tangentialfläche ihre Rolle.

Dieses Ellipsoid von der Gleichung

$$\frac{\cos^2 \gamma_1}{a^2} + \frac{\cos^2 \gamma_2}{b^2} + \frac{\cos^2 \gamma_3}{c^2} = \frac{1}{s^2}$$

wird *Fresnelsches* Ellipsoid genannt. $\cos \gamma_1, \cos \gamma_2, \cos \gamma_3$ sind die Richtungskosinus eines Strahles mit s als Strahlengeschwindigkeit, und es gilt somit der Satz: Die Strahlengeschwindigkeiten für eine beliebige Richtung sind gegeben durch die Halbachsen der Ellipse, in welcher das *Fresnelsche* Ellipsoid von der zu jener Richtung senkrechten Diametralebene geschnitten sind.

Haben wir anderseits mit Hilfe der Indikatrix zu jeder Wellennormalen die zwei zugehörigen Brechungsindizes aufgesucht und diese in Richtung der Wellennormale abgetragen, so resultiert eine zweischalige Fläche, die Indexfläche, deren Gleichung sich ergibt zu

$$\frac{\cos^2 \psi_1}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}} + \frac{\cos^2 \psi_2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} + \frac{\cos^2 \psi_3}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}} = 0.$$

Vom *Fresnelschen* Ellipsoid ausgehend erhalten wir die zugehörige Reziprokalfläche, die über die Strahlengeschwindigkeit Auskunft gibt. Es ist

$$\frac{\cos^2 \gamma_1}{\frac{1}{s^2} - \frac{1}{a^2}} + \frac{\cos^2 \gamma_2}{\frac{1}{s^2} - \frac{1}{b^2}} + \frac{\cos^2 \gamma_3}{\frac{1}{s^2} - \frac{1}{c^2}} = 0$$

die Gleichung dieser Strahlenfläche. Dabei bedeuten also immer $\cos \psi_1, \cos \psi_2, \cos \psi_3$ die Richtungskosinus der Wellennormale, $\cos \gamma_1, \cos \gamma_2, \cos \gamma_3$ die Richtungskosinus der Strahlenrichtungen.

ein Wert zwischen n_α und n_γ ist und die Radien alle Zwischenwerte besitzen. Die durch n_β und einen dieser Radien gehende Schnittellipse hat somit gleich große Hauptachsen, sie ist ein Kreis. Die beiden Kreisschnittebenen liegen ihrerseits symmetrisch zu n_α und n_γ . Es sind analoge Ebenen, wie wir sie z. B. bei Besprechung der einfachen Schiefungen kennen lernten. In einem Kreis aber sind alle Achsen Hauptachsen. Wenn wir Wellen betrachten, deren Normalen senkrecht zu den Kreisschnittebenen stehen, und zur Bestimmung der Schwingungsrichtungen den Fundamentalsatz anwenden, sehen wir, daß Zerlegung in zwei Wellen und Angabe der Schwingungsrichtung unbestimmt bleiben, weil auch die Hauptachsenlagen unbestimmt sind. Überlegen wir uns, daß eine in dieser Richtung erzeugte Welle senkrecht zur Normalen überall gleiche Schwingungsverhältnisse antrifft, so gelangen wir zum Schluß: Für Wellen, die sich senkrecht zu den Kreisschnittebenen fortpflanzen, findet weder Doppelbrechung noch Polarisation statt, beziehungsweise es pflanzen sich in dieser Richtung unendlich viele Wellen mit beliebiger Schwingungsrichtung und gleicher Geschwindigkeit fort.

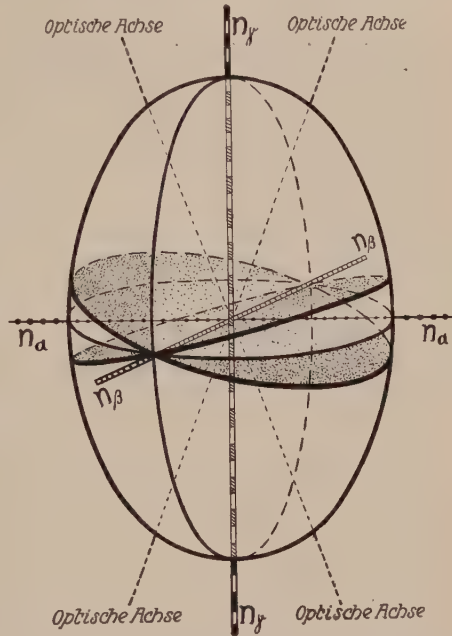


Fig. 395. Indikatrix mit Kreisschnittebenen und optischen Achsen. n_γ = spitze, n_α = stumpfe Bisektrix, n_β = optische Normale.

Man nennt die auf den Kreisschnittebenen senkrecht stehenden Richtungen die optischen Achsen oder Binormalen. Kristallen, die ein dreiaxsiges Ellipsoid als Indikatrix besitzen, kommen zwei optische Achsen zu, deren Winkel von n_α und n_γ halbiert werden. Sie heißen optisch zweiachsige Kristalle. Die optischen Achsen liegen nach den obigen Darlegungen immer in der Hauptschnittebene n_α, n_γ . Diese Hauptschnittebene heißt deshalb optische Achsenebene. Die Winkel zwischen den optischen Achsen heißen Achsenwinkel. Da n_α und n_γ die Achsenwinkel halbieren, nennt man sie Mittellinien oder Bisektrixen, und da n_β senkrecht auf der Achsenebene steht, wird es optische Normale genannt (Fig. 395).

Wie die Ableitung gezeigt hat, ist die Lage der Kreisschnittebenen und damit auch der optischen Achsen vollkommen bestimmt, wenn die

Indikatrix gegeben ist. Es muß sich deshalb auch der Achsenwinkel, bzw. der halbe Achsenwinkel V , den eine optische Achse mit n_γ bildet, aus n_α , n_β , n_γ berechnen lassen ¹⁾.

Die Formel lautet:

$$\cos V = \frac{n_\alpha}{n_\beta} \sqrt{\frac{n_\gamma^2 - n_\beta^2}{n_\gamma^2 - n_\alpha^2}} \quad \text{oder} \quad \operatorname{tg} V = \sqrt{\frac{1 - \frac{1}{n_\alpha^2}}{1 - \frac{1}{n_\beta^2}}}$$

Diejenige Mittellinie, welche den spitzen Achsenwinkel halbiert (für die also $V < 45^\circ$ wird), heißt 1. Mittellinie oder spitze Bisektrix, die andere 2. Mittellinie oder stumpfe Bisektrix. Ferner wird n_γ immer positive, n_α negative Bisektrix genannt.

Zwei Fälle lassen sich unterscheiden. Entweder ist die positive Bisektrix (n_γ) erste resp. spitze Bisektrix, dann heißt der Kristall optisch positiv, oder es ist die negative Bisektrix (n_α) erste Mittellinie, dann heißt der Kristall optisch negativ (Fig. 396a und b).

Jetzt können wir auf die Darstellung der Seiten 264 bis 266 zurückgreifen, um zu sehen, wie die Indikatrix sich in den verschiedenen Kristallklassen spezialisiert. Die Dispersion wird eine doppelte sein.

Es gehört zu jedem λ des Lichtes natürlich eine bestimmte Indikatrix, aber auch von Temperatur und Druck sind n_α , n_β und n_γ abhängig. Wir werden besonders die erste, die polychromatische oder isotherme Dispersion zu berücksichtigen haben. In triklinen, monoklinen und rhombischen Klassen bleibt die Indikatrix dreiachsiges Ellipsoid. Alle Mineralien dieser Klassen sind optisch zweiachsig. Die Lage der Mittellinien, optischen Normalen und damit auch der optischen Achsen gegenüber den kristallographischen Achsen bleibt im triklinen Kristallsystem völlig unbestimmt und muß in jedem Fall für jede Lichtart bestimmt werden. Alle Hauptelemente zeigen Legendispersion. Wenn

¹⁾ Setzen wir in die Gleichung:

$$\frac{\cos^2 \psi_1}{1 - \frac{1}{n_\alpha^2}} + \frac{\cos^2 \psi_2}{1 - \frac{1}{n_\beta^2}} + \frac{\cos^2 \psi_3}{1 - \frac{1}{n_\gamma^2}} = 0.$$

$n = n_\beta$, so muß vorerst $\psi_2 = 90^\circ$ sein, und es resultiert, da sich der Unbestimmtheitswert zu 0 berechnet,

$$\frac{\cos^2 \psi_1}{1 - \frac{1}{n_\beta^2}} = - \frac{\cos^2 \psi_3}{1 - \frac{1}{n_\gamma^2}}$$

oder, da wegen $\psi_2 = 90^\circ$

$$\cos^2 \psi_1 = \sin^2 \psi_3 \quad \text{und} \quad \psi_3 = V_{n_\gamma},$$

$$\operatorname{tg}^2 V = \frac{1 - \frac{1}{n_\alpha^2}}{1 - \frac{1}{n_\beta^2}}.$$

der Achsenwinkel für rotes Licht größer als für violettes Licht ist, schreibt man $\varrho > v$, im entgegengesetzten Fall $v > \varrho$.

Im monoklinen Kristallsysteme fällt eine Hauptellipsoidachse mit der kristallographischen b-Achse für alle Farben und alle Temperaturen zusammen. Natürlich wird auch dann für jedes neue λ ein anderer Größenwert resultieren, eine Lagendispersion ist in dieser Richtung aber nicht vorhanden.

Die beiden anderen Ellipsoidachsen liegen in der senkrecht auf b stehenden Ebene, die in zwei Klassen Spiegelebene ist. Innerhalb dieser

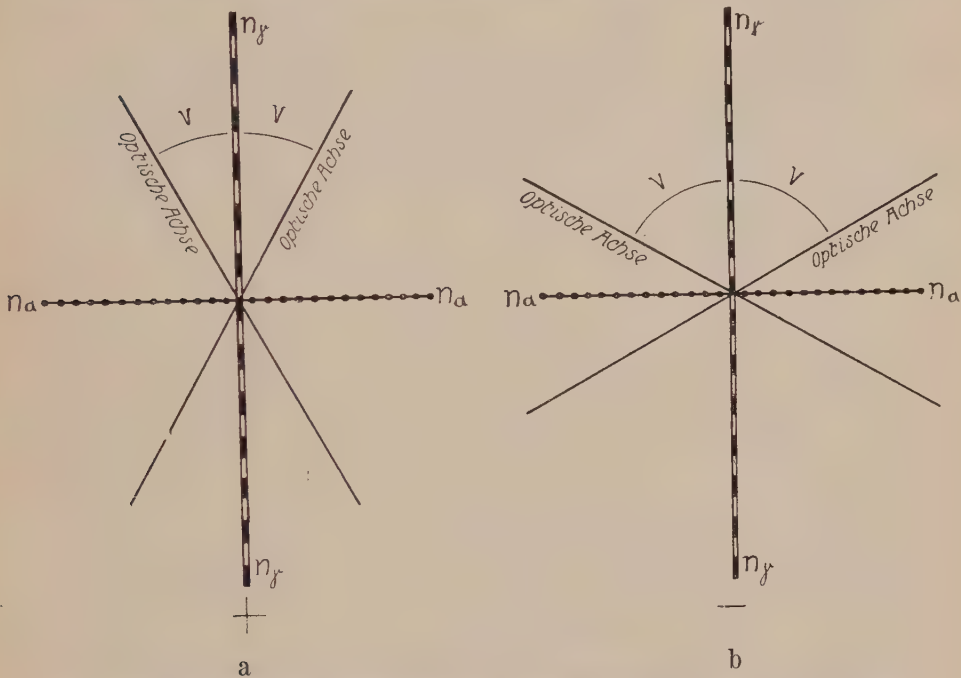


Fig. 396. a = optische Achsenebene für optisch positiven zweiachsigen Kristall.

b = optische Achsenebene für optisch negativen zweiachsigen Kristall.

$2v$ = Achsenwinkel.

Ebene ist die Lage beliebig, Lagendispersion ist vorhanden. Ebenso ist der Achsenwinkel mit λ , Temperatur und Druck variabel.

Drei Unterfälle sind zu unterscheiden.

1. Kristallographische b-Achse = optische Normale.

Optische Achsenebene ist die (010)-Ebene. Darin sind alle Elemente für λ rot gegen die für λ blau geneigt. Die Dispersion heißt geneigte Dispersion (Fig. 397a).

2. Die kristallographische b-Achse ist 1. Mittellinie (n_α oder n_γ). Die Achsenebenen für die verschiedenen Wellenlängen fallen nicht in einer gemeinsamen Ebene zusammen, sondern bilden Winkel miteinander,

sind also in bezug auf die erste Mittellinie gekreuzt. Die Dispersion heißt gekreuzte Dispersion (Fig. 397b).

3. Die kristallographische b-Achse ist 2. Mittellinie (n_α oder n_γ). Das Bild ist genau gleich wie vorhin, nur daß jetzt der spitze Achsenwinkel (nicht der stumpfe) von der Symmetrieebene halbiert wird. Von vorn gesehen liegen die Achsenebenen übereinander. Die Dispersion heißt horizontal (Fig. 397c).

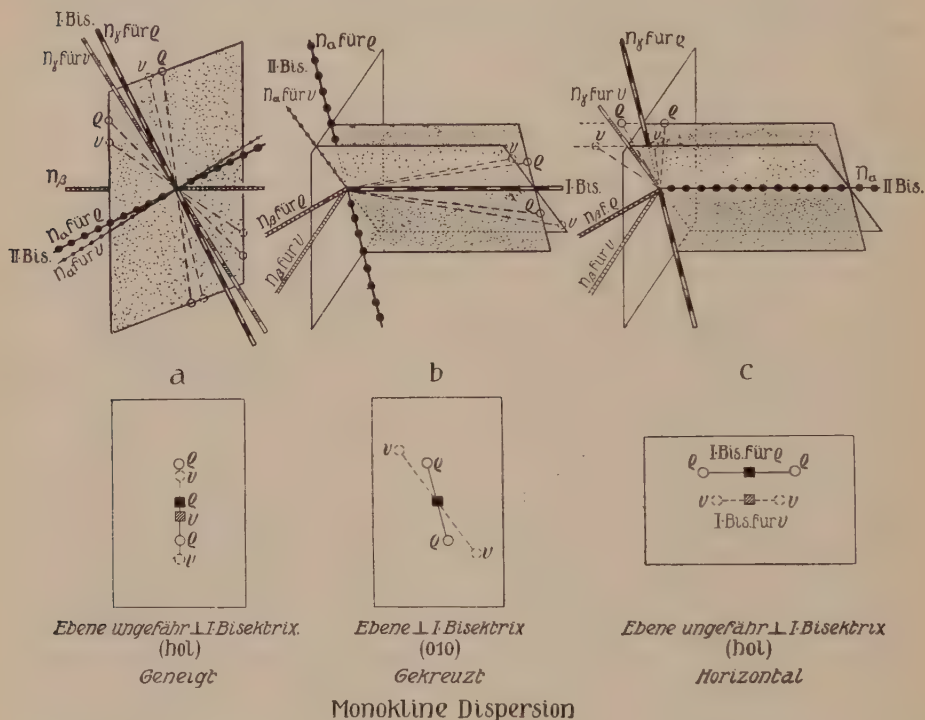


Fig. 397. Die verschiedenen Dispersionen für monokline Kristalle.
(Für optisch positiven Kristall.)

Im rhombischen Kristallsystem liegen unter allen Umständen n_α , n_β , n_γ in Richtung der kristallographischen Achsen. Es muß jedoch einzeln bestimmt werden, auf welche Achsen sich die Größen jeweils beziehen. Dazu ist einmal notwendig anzugeben, ob (100), (010) oder (001) Achsenebene ist, und mit welcher kristallographischen Achse etwa n_γ innerhalb der Achsenebene übereinstimmt. Der Achsenwinkel ist mit λ , Temperatur und Druck veränderlich, da ja auch die Größenwerte n_α , n_β , n_γ variabel sind. Die Achsenebene bleibt natürlich in Koordinatenebenen. Es tritt aber bei einigen wenigen Mineralien mit starker Dispersion, sei es nun λ oder der Temperatur gegenüber, der Fall ein, daß die Achsenebene ihre Lage um 90° ändert.

Es kann beispielsweise sein, daß die Achsenebene für rotes Licht in (100) liegt, und daß mit Änderung der Wellenlänge der Winkel immer kleiner wird. Für eine bestimmte Farbe ist er dann gleich Null, und für noch kleinere Wellenlängen kann er sich in der Ebene (001) wieder öffnen. Manche Brookite (TiO_3) zeigen eine derartige Dispersion (Fig. 398). Auch Cerussit (PbCO_3) hat für sichtbares Licht die Achsenebene in (010), für äußerstes Violett in (100). Über Veränderungen von n_α , n_β , n_γ , V in Abhängigkeit von λ geben folgende Diagramme Aufschluß (Fig. 399 und 400 sowie Fig. 401 und 402).

Für alle wirteligen Kristalle (trigonales, hexagonales, tetragonales Kristallsystem) wird die Indikatrix zum Rotationsellipsoid (s. Seite 265) mit der Hauptachse in der kristallographischen c-Achsenrichtung. In der Richtung senkrecht zur c-Achse müßte ja die Ellipse im Winkelabstand von 60° , 90° oder 120° gleiche Radien haben; eine derartige Ellipse ist aber ein Kreis. (001) oder (0001) ist nun einzige Diametralebene, welche die Indikatrix in einem Kreis schneidet. Sie geht aus den beiden Kreisschnittebenen des dreiachsigen Ellipsoides hervor. Ebenso ist die c-Achse aus den beiden optischen Achsen entstanden, indem der Achsenwinkel für alle λ und alle Temperaturen 0° wurde.

Das läßt sich auch mathematisch ableiten.

Wird in der Gleichung des dreiachsigen Ellipsoides (Seite 370) beispielsweise $n_\alpha = n_\beta$, so wird die Gleichung zu

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2}{n_\alpha^2} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{n_\gamma^2}.$$

Nun gilt aber zwischen den 3 Richtungskosinus immer die Beziehung

$$\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1.$$

Daraus leitet sich ab

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1 - \cos^2 \varphi_3}{n_\alpha^2} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{n_\gamma^2} = \frac{\sin^2 \varphi_3}{n_\alpha^2} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{n_\gamma^2},$$

die Gleichung des Rotationsellipsoides.

Diese Gleichung zeigt auch, daß jetzt zur Bestimmung von $\frac{1}{n^2}$ nur noch die Angabe des Winkels nötig ist, den die Schwingungsrichtung mit der c-Achse bildet (Winkel φ_3). Mit andern Worten: Die Wellen aller Schwingungsrichtungen, die zur c-Achse gleich geneigt sind, pflanzen sich gleich rasch fort.

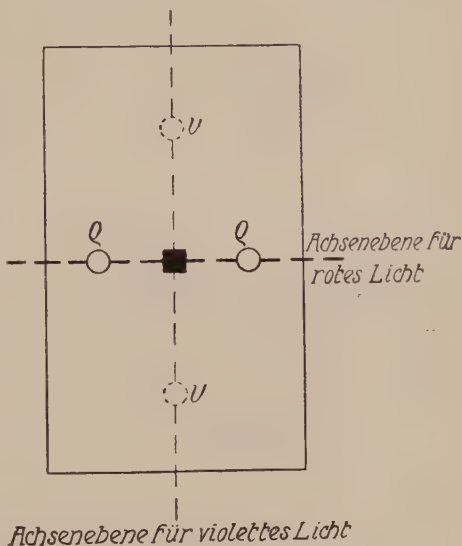


Fig. 398. Dispersion der Achsenebene in stark dispergierenden rhombischen Kristallen (z. B. Brookit und Cerussit).

Der Winkel, den die optische Achse mit n_γ bildet, würde bei gleichem Übergang ($n_\alpha = n_\beta$) $\cos V = \frac{n_\alpha}{n_\beta} \sqrt{\frac{n_\gamma^2 - n_\beta^2}{n_\gamma^2 - n_\alpha^2}} = 1$; $V = 0$, die n_γ -Achse ist also tatsächlich die gemeinsame Richtung der beiden optischen Achsen.

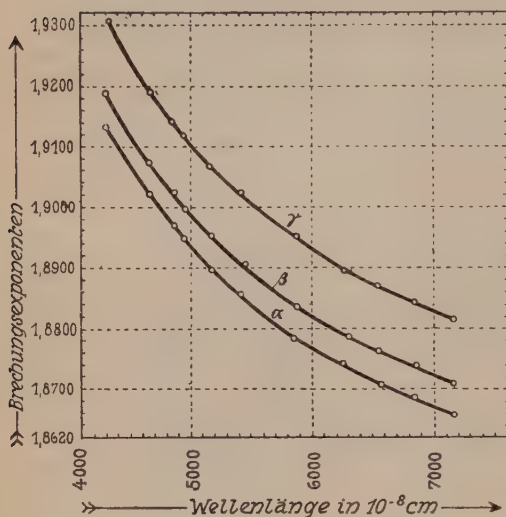


Fig. 399. Anglesit. Änderung von n_α , n_β , n_γ mit der Wellenlänge. (Nach R. Kolb.)

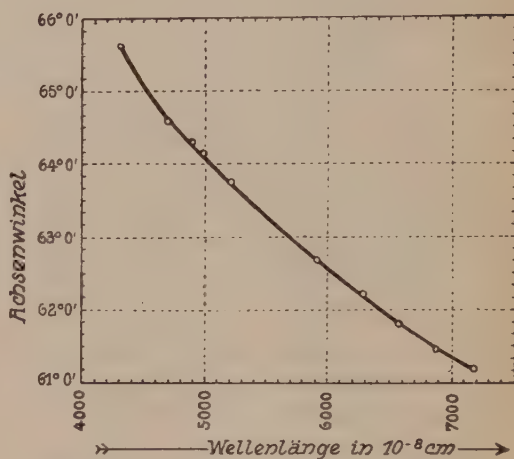


Fig. 400. Baryt. Graphische Darstellung der Dispersion des scheinbaren Achsenwinkels $2E_a$. (Nach R. Kolb.)

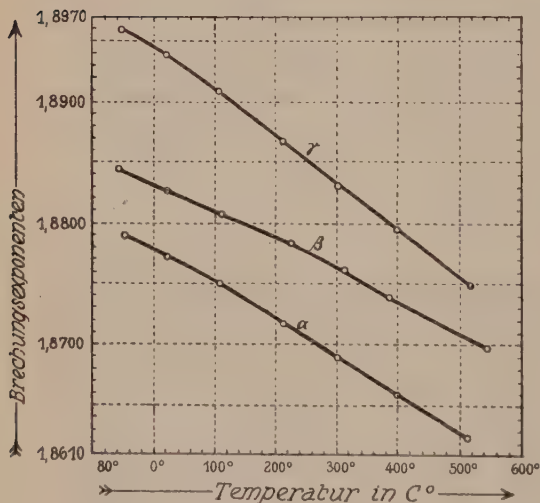


Fig. 401. Anglesit. Änderung der Brechungsindizes n_α , n_β , n_γ für die D_2 -Linie (gelbes Natriumlicht) mit der Temperatur. (Nach R. Kolb.)

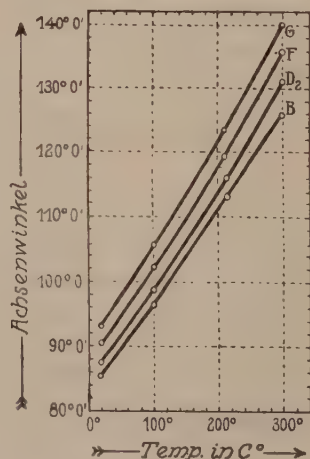


Fig. 402. Coelestin. Änderung des scheinbaren Achsenwinkels $2E_a$ mit der Temperatur für die Linien B, D_2 , F, G des Spektrums (Nach R. Kolb.)

Die Kristalle dieser Klassen zeigen nur noch in einer Richtung weder Doppelbrechung noch Polarisation, es ist die Richtung der c-Achse (senkrecht zur Basis). Die c-Achse heißt daher wieder optische Achse. Die Kristalle sind optisch einachsig.

Hätten wir bei dem Kalkspatversuch (Seite 368) das Licht senkrecht zu (0001) einfallen lassen, so wäre weder Doppelbrechung noch Polarisation wahrnehmbar gewesen. Ein Unterschied gegenüber isotropen Medien hätte sich nicht herausgestellt.

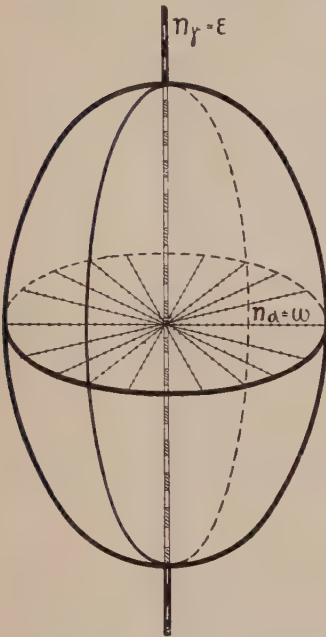


Fig. 403. Indikatrix (Rotationsellipsoid) für optisch einachsigen positiven Kristall.

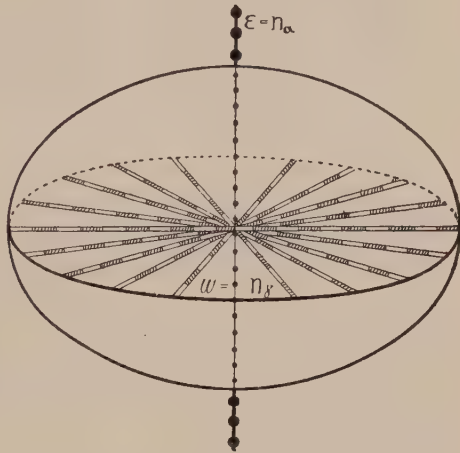


Fig. 404. Indikatrix (Rotationsellipsoid) für optisch einachsigen negativen Kristall.

Bei dem formalen Übergang haben wir $n_\alpha = n_\beta$ werden lassen. Das Rotationsellipsoid geht dann aus einem dreiachsigen Ellipsoid hervor, dessen n_γ spitze Bisektrix ist und dessen Achsenwinkel schließlich Null wird, also aus einer positiven Indikatrix. Wir nennen daher optisch einachsige Kristalle mit n_γ in der c-Achsenrichtung optisch positive einachsige Kristalle. Die Welle, die in der Richtung der c-Achse schwingt, pflanzt sich langsamer fort als eine Welle, die in irgendeiner Richtung senkrecht oder schief zur c-Achse schwingt (Fig. 403).

Hätten wir $n_\gamma = n_\beta$ werden lassen, so würde n_α , das ist die negative Bisektrix, optische Achse geworden sein. Derartige Kristalle heißen optisch negative einachsige Kristalle. In ihnen pflanzt sich eine parallel zu c schwingende Welle rascher fort als alle anderen Wellen (Fig. 404).

Für ein Rotationsellipsoid als Indikatrix gilt natürlich der Fundamentalsatz auf Seite 373 genau wie für ein dreiachsiges Ellipsoid.

Legen wir durch ein Rotationsellipsoid alle möglichen Diametralebene, so ergibt sich geometrisch, daß immer eine der Hauptachsen der Schnittelellipsen in der Kreisebene senkrecht zur optischen Achse liegt. Das bedeutet aber: was für eine Richtung auch die Wellennormalen haben, immer pflanzt sich die eine Welle mit einer Geschwindigkeit fort, die dem reziproken Wert des Kreisradius gleich ist. Die Geschwindigkeit der andern Welle der gleichen Normalenrichtung ist von der Normalenrichtung abhängig. Man nennt die erste Welle die ordentliche Welle, den zugehörigen Strahl den ordentlichen Strahl. Die Welle mit variabler Geschwindigkeit heißt außerordentlich, ebenso ihr Strahl.

Mit ω oder n_ω bezeichnet man den Brechungsindex der ordentlichen, mit ε oder n_ε denjenigen Brechungsindex der außerordentlichen Welle, der am stärksten von ω abweicht, das heißt den zur Schwingungsrichtung parallel der optischen Achse gehörigen.

In optisch positiven Kristallen ist $\omega < \varepsilon$ (Es ist $\omega = n_\alpha$; $\varepsilon = n_\gamma$)

In optisch negativen Kristallen ist $\omega > \varepsilon$ (Es ist $\omega = n_\gamma$; $\varepsilon = n_\alpha$)

Beispiel: Quarz opt +; $\omega = 1,544$; $\varepsilon = 1,553$; $\omega < \varepsilon$
(für Na-Licht) Calcit opt —; $\omega = 1,659$; $\varepsilon = 1,487$; $\omega > \varepsilon$.

In Richtung der c-Achse pflanzt sich nur eine Welle fort mit dem Brechungsindex ω . In irgendeiner Richtung senkrecht zur c-Achse tritt Doppelbrechung und Polarisation auf; die ordentliche Welle hat wieder die Geschwindigkeit $\frac{1}{\omega}$, die außerordentliche Welle die Geschwindigkeit $\frac{1}{\varepsilon}$. Für eine irgendwie anders gelegene Wellennormalenrichtung gilt das gleiche, doch liegt die Geschwindigkeit der außerordentlichen Welle zwischen $\frac{1}{\omega}$ und $\frac{1}{\varepsilon}$.

In Analogie mit dem Bezeichnungsmodus beim dreiachsigen Ellipsoid nennen wir jeden Diametralschnitt, der durch die kristallographische c-Achse geht, Hauptschnitt, da ja in der Kreisschnittebene alle Richtungen zweite Ellipsoidhauptachsen sind. Wenn wir eine Welle betrachten, so wollen wir speziell die von der Wellennormalen und der c-Achse gebildete Ebene den zugehörigen Hauptschnitt nennen.

Die Figur zeigt dann, daß die ordentliche Welle senkrecht, die außerordentliche Welle parallel zum zugehörigen Hauptschnitt schwingt¹⁾.

¹⁾ In der stereographische Projektion eines einachsigen Kristalls auf die Basis ist also für jede Flächennormale als Fortpflanzungsrichtung die Schwingungsrichtung der zugeordneten außerordentlichen Welle parallel dem Grundkreisradius, der durch den Flächenpol geht, während die Schwingungsrichtung der ordentlichen Welle im genannten Flächenpol darauf senkrecht steht. Analog lassen sich die einer Fortpflanzungsrichtung zugeordneten Schwingungsrichtungen bei zweiachsigen Kristallen konstruieren. Es sind nämlich die Winkelhalbierenden der beiden Zonenkreise, welche die in Frage stehende Normalenrichtung mit den Polen der beiden Kreisschnitte (= Ausstoßpunkte der beiden optischen Achsen) verbinden. Bei optisch positiven, bzw. optisch negativen Kristallen geht der Kugelkreis, welcher der langsameren (n_γ), bzw. schnelleren (n_α) Welle entspricht, durch den spitzen Winkel der beiden optischen Achsen.

Eine Lagendispersion irgendwelcher Art kann nicht auftreten, doch sind die Größenwerte von ω und ϵ , wie alle Brechungsindizes, Funktionen von λ , Temperatur und Druck (Fig. 405).

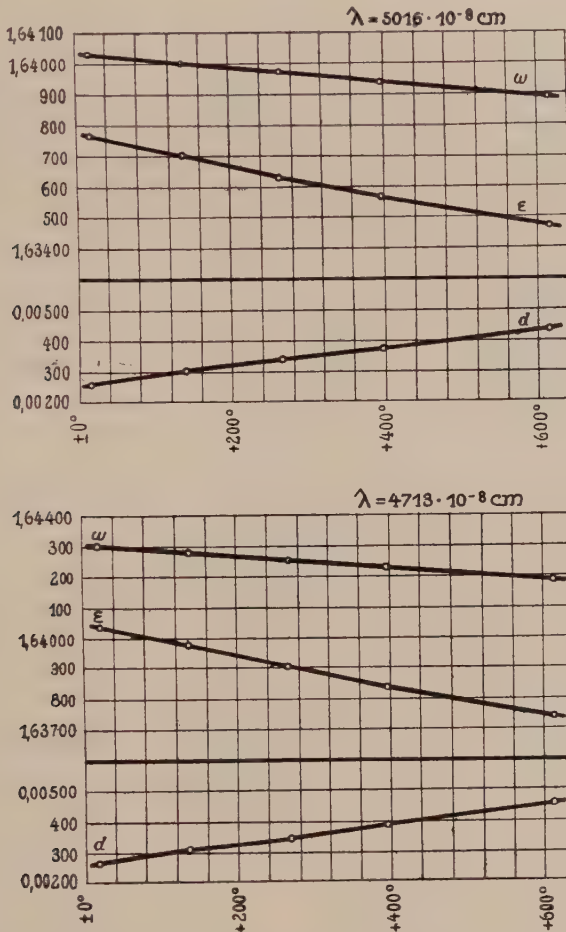


Fig. 405. Änderung von ϵ und ω , sowie von $\omega - \epsilon = d$ mit der Temperatur für Apatit vom St. Gotthard. (Nach W. Eissner.)

Für kubische Kristalle wird die Indikatrix zur Kugel. Es ist gegenüber dem Rotationsellipsoid auch noch $n_\alpha = n_\gamma$ geworden, wodurch die Gleichung

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\sin^2 \varphi_3}{n_\alpha^2} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{n_\gamma^2}$$

übergeht in

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\sin^2 \varphi_3 + \cos^2 \varphi_3}{n_\alpha^2} = \frac{1}{n_\alpha^2}$$

In allen Richtungen pflanzen sich die Wellen mit gleicher Geschwindigkeit fort, es tritt weder Polarisation noch Doppelbrechung auf.

Kubische Kristalle verhalten sich in optischer Beziehung wie isotrope Körper. Man nennt sie daher optisch isotrop und stellt alle anderen Kristalle als optisch anisotrope dazu in Gegensatz.

Wenn wir an irgendeinem optisch anisotropen Kristall Richtung und Größe der Hauptbrechungsindizes für ein λ bestimmt haben und der allgemeine Gang der Veränderungen als Funktion von λ bekannt ist, so läßt sich für jeden Sonderfall das optische Verhalten voraussagen. Was nun diese Funktionen betrifft, so nimmt in der Mehrzahl der durchsichtigen Körper der Brechungsindex von Rot nach Violett ständig zu. Hinsichtlich der Lagendispersion ist hauptsächlich die Angabe $\rho > v$ oder $v > \rho$ bei optisch zweiachsigen Körpern von Wert. Man wird überhaupt die Größe des Achsenwinkels und den optischen Charakter (ob + oder —), obgleich beide sich jederzeit aus n_α , n_β und n_γ ableiten lassen, als Fundamentalgrößen betrachten. Stellt man die optischen Charakteristika der Mineralien in Tabellenform oder figürlich in Tafeln übersichtlich zusammen (siehe z. B. Seite 387 bis 390, so läßt sich ein noch unbekanntes Mineral leicht identifizieren (Fig. 406 bis 409). Besonders zweckmäßig ist ein Mikroskop mit drehbarem Tisch (*Fedorow*), der gestattet, der Untersuchungsplatte alle möglichen Lagen zu geben.

Tabelle 33. Kristalloptische Daten. Kubische Mineralien

Name	Brechungsindex (meist Na-Licht)	Farbe	Besondere Kennzeichen
Fluorit	1,434	farblos bis violblau	Spaltbarkeit nach $\langle 111 \rangle$
Analcim	1,487	farblos	oft optisch anomal
Hauyn, Nosean . .	1,46—1,496	farblos bis bräunlich oder bläulich	oft Eisenerzeinlagerungen, dann bräunlich
Sodalith	1,48	farblos bis bläulich	oft fremde Einschlüsse
Leucit	1,48—1,51 oft 1,509	farblos	vorwiegend $\langle 211 \rangle$, optisch anomal, oft zonenartig Einschlüsse
Sylvin	1,490	farblos	Spaltbarkeit nach $\langle 100 \rangle$
Steinsalz	1,5438	farblos	Spaltbarkeit nach $\langle 100 \rangle$
Grossular	1,75	farblos, gelblich, grünlich	etwa Zonenbau
Granat { Almandin }	1,75—1,81	farblos bis rötlich	und optische Anomalie;
Pyrop			häufig als Rhomben-
Spessartin	1,81	farblos bis bräunlich	dodekaeder ausgebildet
Melanit	1,856	braun	
Spinelle	1,72—1,75	bräunlich bis grünlich	
Chromit	2,096	braun	meist als Oktaeder aus-
Perowskit	2,38	violettbraun	gebildet
Magnetit	opak	schwarz	im auffallenden Licht bläu-
Pyrit	opak	schwarz	lich; $\langle 111 \rangle$ vorwiegend im auffallenden Licht gelb-
			lich; $\langle 100 \rangle$ vorwiegend

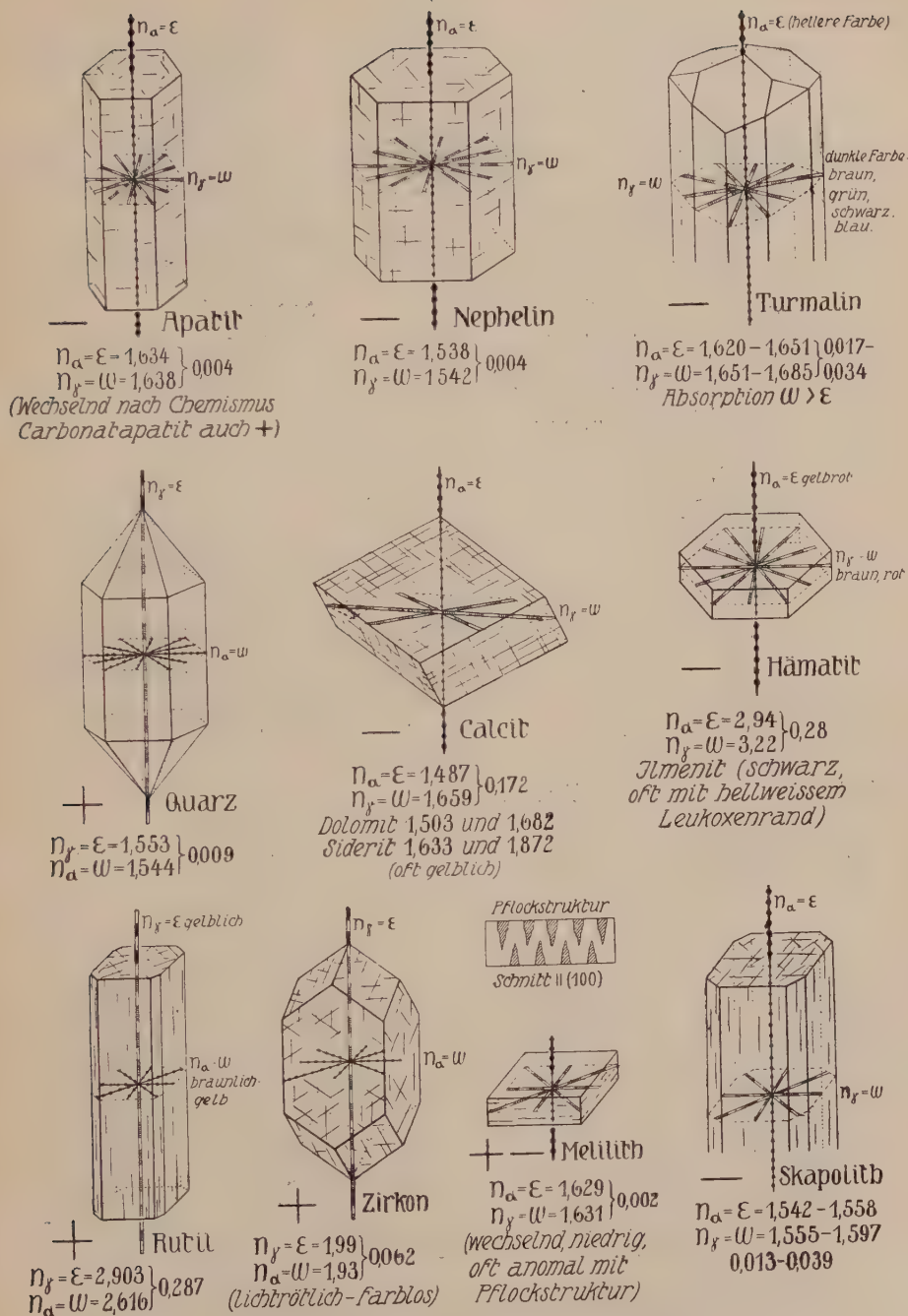


Fig. 406. Optisch einachsige Mineralien.

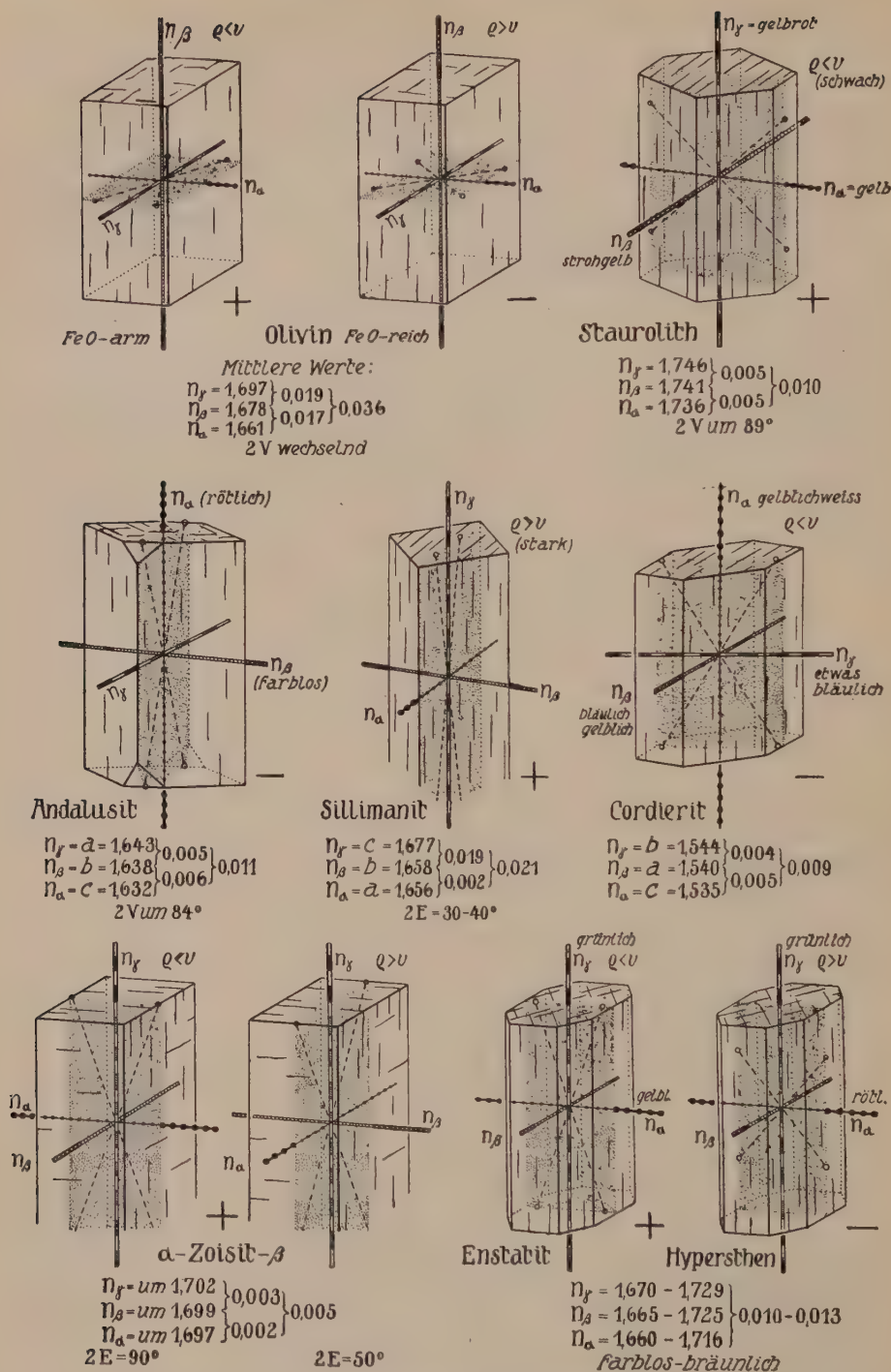


Fig. 407. Optisch zweiachsig, rhombische Mineralien.

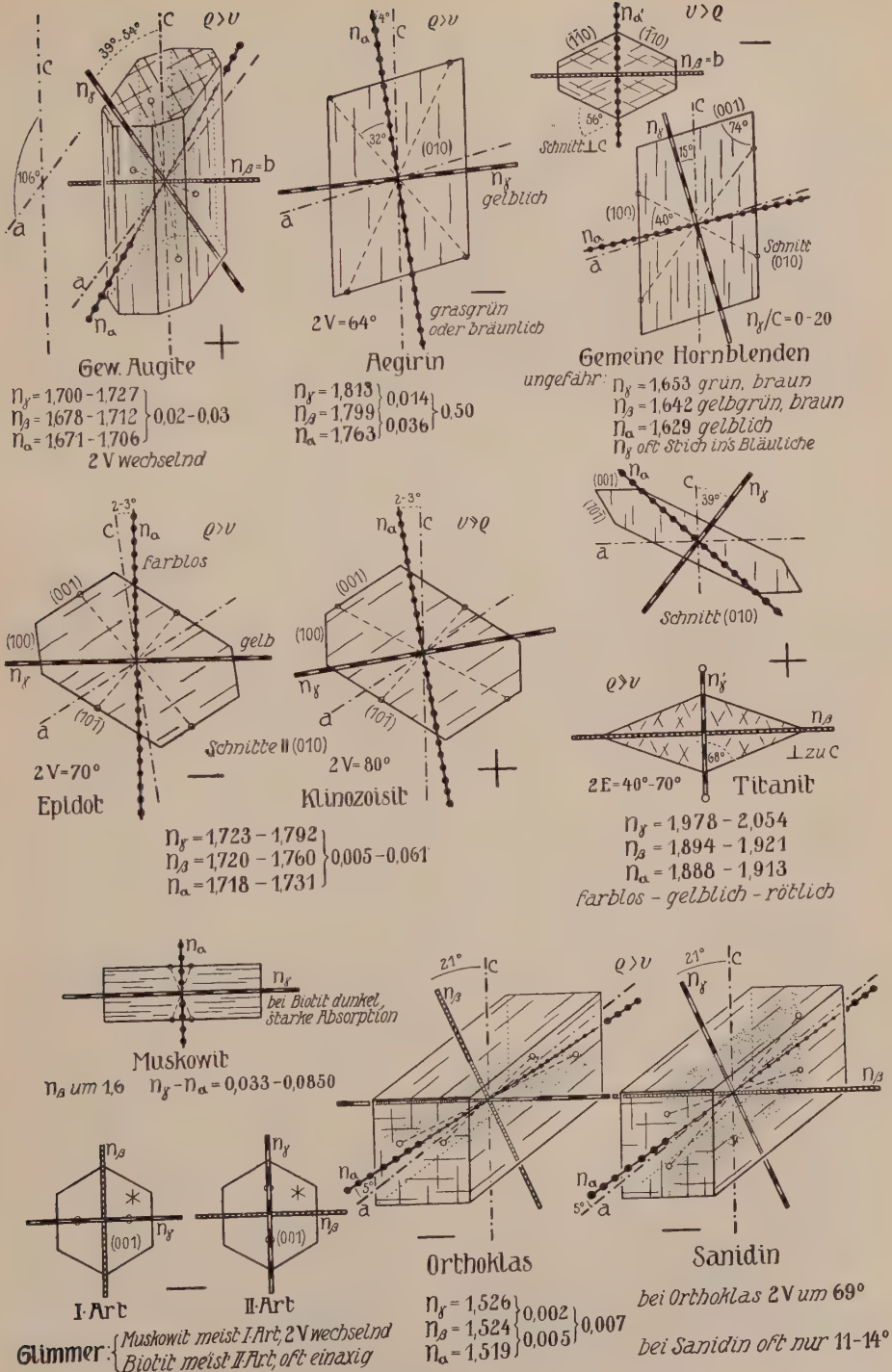


Fig. 408. Optisch zweiachsige, monokline Mineralien.

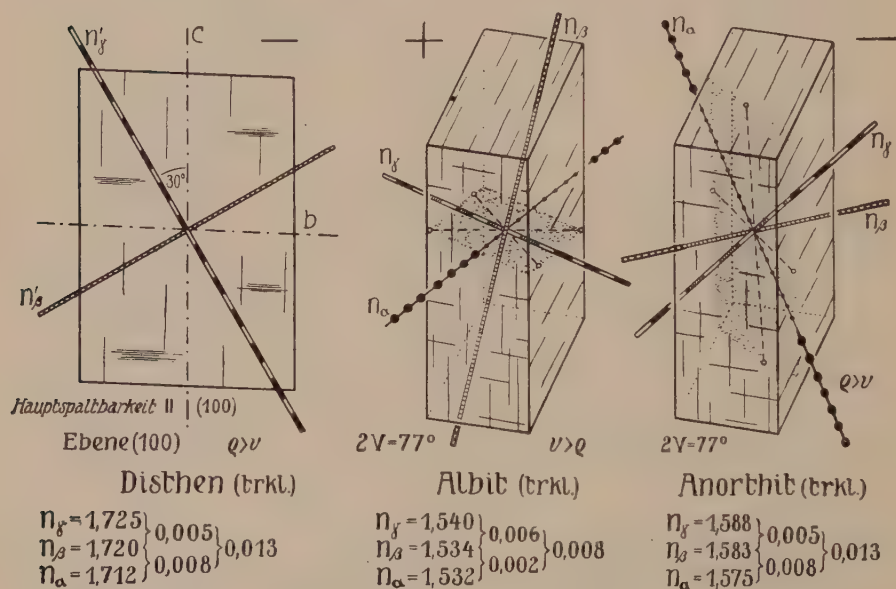
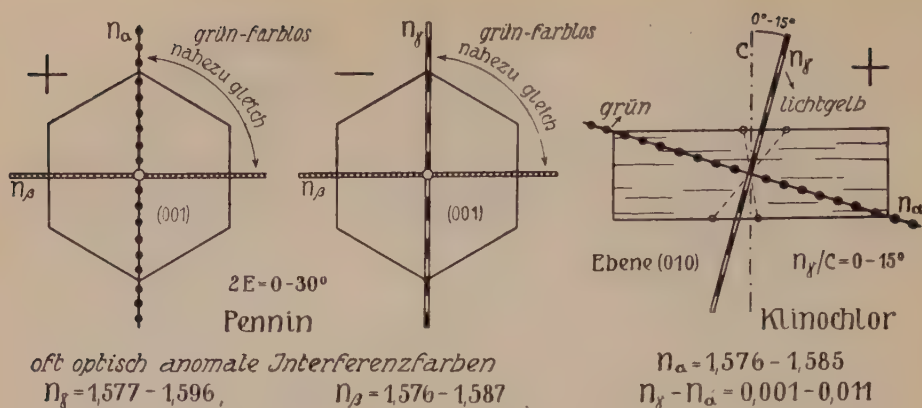


Fig. 409. Optisch zweiachsige, monokline und triklone Mineralien.

Die besonderen Methoden sollen in einem folgenden Abschnitt erläutert werden. Zur Vervollständigung muß nur noch auf einen bis jetzt nicht näher erwähnten Umstand hingewiesen werden.

Bereits Seite 352 wurde die Eigenschaft mancher Kristalle, die Intensität des Lichtes zu verringern, als Absorption bezeichnet.

Zu jeder Schwingungsrichtung optisch anisotroper Mineralien gehört ein besonderes Absorptionsvermögen, es ist natürlich in allen kubischen Kristallen von der Richtung unabhängig und in optisch einachsigen Kristallen von gleichem Wert für alle ordentlichen Wellen. Das Absorptionsvermögen ist eine ausgesprochene Funktion von λ . Fällt weißes

Licht auf lichtabsorbierende Kristalle, so sind die Einzelintensitäten nach dem Durchgang durch den Kristall verschieden geschwächt worden. Die weiße Mischfarbe ist verschwunden, das Licht, das heißt der Kristall, erscheint farbig.

Als Folge der Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Schwingungsrichtung ändert sich die Farbe je nach der Richtung, in welcher die lichtpendende Welle schwingt. Man nennt diese Erscheinung Pleochroismus. Die Art der Absorption ist ebenfalls ein charakteristisches Kennzeichen gefärbter Mineralien. Es ist daher notwendig, die charakteristischen Farben, die den in Richtung der Hauptachse der Indikatrix schwingenden Wellen zukommen, den Werten von n_α , n_β und n_γ , beziehungsweise ω und ε beizuschreiben.

Wie diese Einzelschwingungsfarben bestimmt werden können, wird ebenfalls in einem folgenden Abschnitt dargetan werden.

d) Das Nicolsche Prisma

Wenn wir die optischen Eigenschaften optisch anisotroper Kristalle untersuchen wollen, müssen wir Licht von ganz bestimmter Schwingungsrichtung verwenden. Wir müssen, mit anderen Worten, mit polarisiertem Lichte arbeiten. Bereits der Kalkspatversuch hat gezeigt, wie sich dann die Schwingungsrichtungen der austretenden Wellen bestimmen lassen. Dort verwandten wir zur Erzeugung von polarisiertem Licht den Umstand, daß reflektiertes Licht teilweise senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist. Da aber eben die Polarisation keine ganz vollständige ist, benötigen genauere Versuche andere Polarisatoren.

Nun geht aus der Theorie der Kristalloptik hervor, daß eine Lichtwelle, die senkrecht auf die ebene Grenzfläche einer Kristallplatte fällt, sich im Kristall in Form zweier rechtwinklig zueinander polarisierter Wellen mit unveränderter Normalenrichtung fortpflanzt. Schwingungsrichtung und Geschwindigkeit sind berechenbar, sobald die Orientierung der Platte n_α , n_β , n_γ gegenüber bekannt ist. Es entstehen somit zwei polarisierte Lichtwellen. Um nur eine Welle von einer Schwingungsrichtung zu erhalten, müssen wir die andere auf irgendeine Weise entfernen.

Das älteste Instrument dieser Art ist eine zur c-Achse parallele Platte von farbigem Turmalin (trigonal hemimorph). Derartiger Turmalin hat die Eigenschaft, daß der ordentliche Strahl bei geringer Weglänge schon fast ganz absorbiert wird, während der außerordentliche Strahl bedeutend weniger geschwächt wird. Bei einigermaßen erheblicher Plattendicke tritt somit aus dem Kristall mit merklicher Intensität nur noch die außerordentliche, parallel zum Hauptschnitt schwingende Welle. Die starke Lichtschwächung, die verschiedene Absorptionsfähigkeit für Licht verschiedener Wellenlänge und die daraus folgende Farbenwirkung machen derartige Polarisatoren für viele Zwecke ungeeignet. Geeigneter sind zweifellos Kristallplatten durchsichtiger, farbloser Mineralien, bei denen eine Welle künstlich eliminiert wird.

Nicol gelang es zuerst, ein brauchbares Instrument dieser Art herzustellen; man nennt es das *Nicolsche Prisma* oder auch kurzweg (den oder das) *Nicol*. (Fig. 410.)

Als Material wird Kalkspat verwendet. Die ordentliche Welle hat in diesem Mineral einen Brechungsindex $\omega_D = 1,66$, die außerordentliche Welle $\varepsilon_D = 1,49$ (der Buchstabe D bedeutet, daß der Brechungsindex sich auf die D-Linie des Natriumlichtes, also auf $\lambda = 5890 \cdot 10^{-8}$ cm bezieht). Ein Kalkspatprisma wird durch einen Schnitt in zwei Teile geteilt, die vermittels eines Stoffes wieder zusammengekittet werden, dessen Brechungsexponent niedriger ist als der der ordentlichen Welle, beispielsweise mit Canadabalsam ($n_D = 1,54$). Der Schnitt kann dann so berechnet werden, daß die beim Einfallen von Licht in das Prisma entstehende ordentliche Welle an der Canada-



Fig. 410. Nicolsches Prisma.

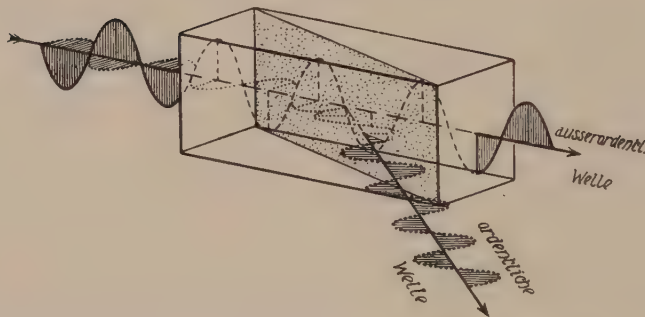


Fig. 411. Verlauf der Lichtwellen im Nicolschen Prisma (nach Schulz und Gleichen).

balsamschicht total reflektiert wird und nun seitlich austritt, wo sie von der geschwärzten Innenseite der Fassung absorbiert wird, während die außerordentliche Welle durch die Canadabalsamschicht hindurchgeht. Wird das Prisma so geschnitten, daß ε' , der Brechungsindex dieser Welle, genau gleich 1,54 ist, so erleiden die Strahlen beim Durchgang durch die Kittmasse keine Ablenkung. Sie treten dann an der dem Einfall entgegengesetzten planparallelen Fläche aus dem zweiten Prismateil heraus. Es kann jetzt nur Licht von einer Schwingungsrichtung nach dem Austritt beobachtet werden, und zwar schwingt es in der Hauptschnittebene des Kalkspatprismas (Fig. 411). Das Prisma wird direkt aus Spaltrhomboedern hergestellt. Die Ein- und Austrittsflächen müssen etwas abgeschliffen werden. Die Winkel sind in der Fig. 410 angegeben.

Zurzeit sind mannigfache Abänderungen des Nicolschen Prismas im Gebrauch, die in mancher Beziehung Verbesserungen darstellen. Das Prinzip ist im großen und ganzen das gleiche geblieben.

Läßt man also Licht zuerst durch ein Nicolsches Prisma gehen, so ist es nach dem Austritt polarisiert und schwingt in einer genau angebbaren Richtung.

Um die Vorgänge verfolgen zu können, die sich bei der optischen Untersuchung an Kristallplatten im polarisierten Licht abspielen, müssen wir wissen, was geschieht, wenn Licht nacheinander durch zwei Kristallplatten hindurchgeht.

Wir lassen Licht senkrecht auf eine Platte fallen. Zwei Lichtwellen schreiten mit verschiedener Geschwindigkeit in der Platte fort, sie sind senkrecht zueinander polarisiert, die Wellennormalen bleiben in der Einfallsrichtung. Nach dem Austritt aus der Platte interferieren die Wellen nicht miteinander, weil sie ungleiche Schwingungsrichtungen besitzen. Sie setzen sich zu einer Lichtbewegung zusammen, die als

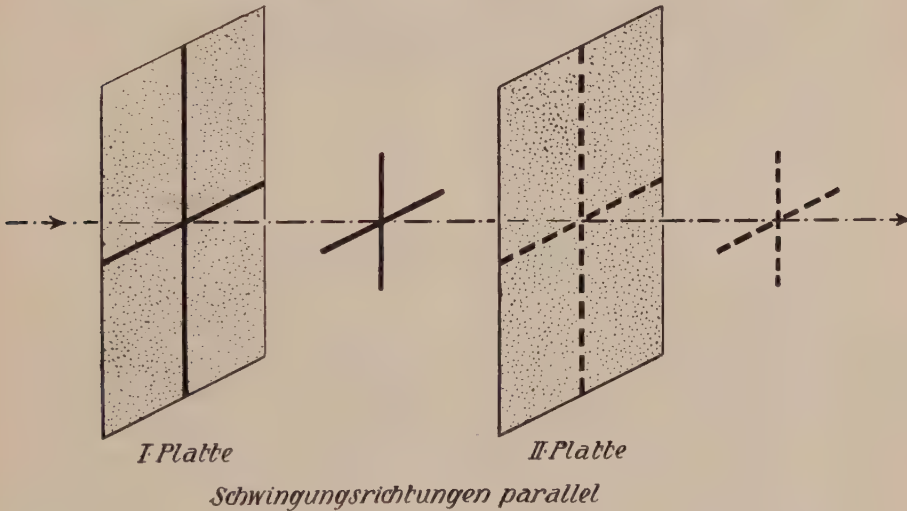


Fig. 412. Durchgang des Lichtes durch zwei parallele Platten.

elliptisch polarisiert bezeichnet wird. Wir können eine elliptische Polarisation aber immer in die ursprünglichen Komponenten zerlegen und wollen der Kürze halber die Sachlage so beschreiben, als ob sich nun auch in Luft in der gleichen Richtung zwei Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit und senkrecht zueinander stehenden Schwingungsrichtungen fortpflanzen¹⁾. Treffen nun diese Lichtbewegungen senkrecht auf eine zweite Platte, deren Schwingungsrichtungen²⁾ parallel, bzw. senkrecht zur ersten Platte stehen, so ist klar, daß die in der Fig. 412 beispielsweise horizontal schwingende Welle gerade den Anteil liefert, der in die gleiche Schwingungsrichtung der Platte eingeht. Ähnliches gilt für die senkrecht dazu polarisierte Lichtbewegung.

¹⁾ Über den Wechsel der Phasendifferenz, wenn gewöhnliches Licht auf die erste Platte auffällt, s. Seite 402.

²⁾ Schwingungsrichtungen einer Platte heißen die Richtungen, nach denen das senkrecht zur Platte einfallende Licht beim Durchgang durch die Platte schwingt.

Bilden aber die Schwingungsrichtungen in der zweiten Platte einen Winkel δ mit denen der ersten Platte (Fig. 413), so kann die Intensität einer aus dem ersten Medium kommenden Lichtschwingung nicht als Ganzes

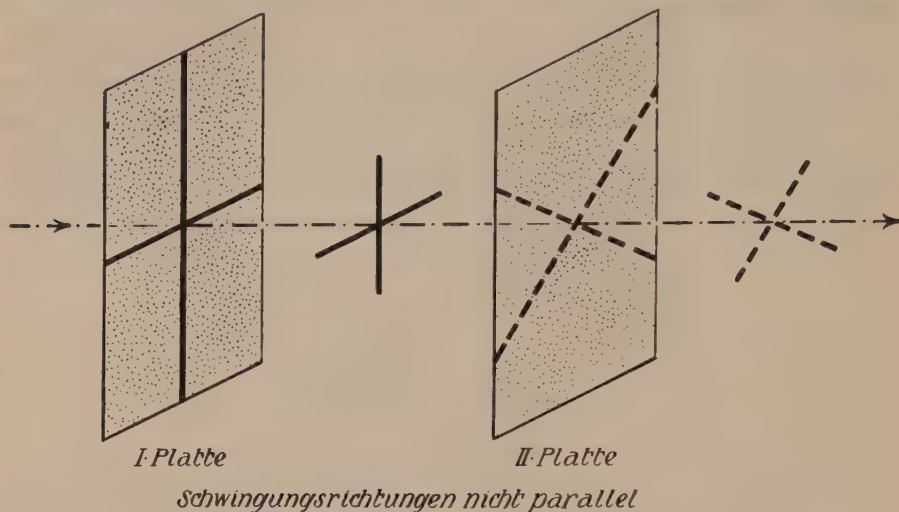


Fig. 413. Durchgang des Lichtes durch zwei parallele Platten.

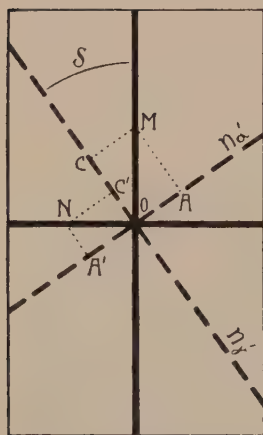


Fig. 414. Zerlegung des Lichtes in Komponenten.

in eine Schwingung der zweiten Platte übergehen. Es findet für jede ankommende Schwingung eine Zerlegung in zwei Komponenten der neuen Plattenschwingungsrichtungen statt. Wenn wir die Amplitude der auffallenden Wellen als Strecken in den ankommenden Schwingungsrichtungen abtragen, erhalten wir die Amplitude in den neuen Schwingungsrichtungen in der Weise, wie man eine Resultante im Rechteck in die Einzelkomponenten zerlegt¹⁾ (s. Fig. 414).

OM liefert in Richtung n_{γ}' die Komponente OC, in Richtung n_{α}' die Komponente OA (wobei $CM \perp n_{\gamma}'$, $AM \perp n_{\alpha}'$).

ON gibt in Richtung n_{γ}' die Komponente OC', in Richtung n_{α}' die Komponente OA' (wobei wieder $NC' \perp n_{\gamma}'$, $NA' \perp n_{\alpha}'$).

¹⁾ Dieses Verfahren der Zerlegung der Amplituden enthält zwei Vernachlässigungen. Man trägt der Absorption der Wellen im Kristall nicht Rechnung und berücksichtigt nicht die Schwächung der Amplituden durch Reflexion an den Grenzflächen. Bei nicht zu starker Doppelbrechung ist die Vernachlässigung für mehr oder weniger durchsichtige Kristalle ohne weiteres gestattet. Die relativen Verhältnisse werden dann davon kaum betroffen. Indessen würde bei stärkerer Doppelbrechung eine kleine, meist innerhalb der Fehlergrenzen liegende Korrektur anzubringen sein (Berek).

Ist nun die erste Platte ein Nicolsches Prisma, so ist der einzige Unterschied der, daß jetzt von diesem Prisma nur eine Welle mit nur einer Schwingungsrichtung weggeht. Diese Schwingung geht als Ganzes durch die (zweite) Kristallplatte, wenn eine Schwingungsrichtung dieser Platte ihr parallel ist. Die der zweiten Schwingungsrichtung ent-

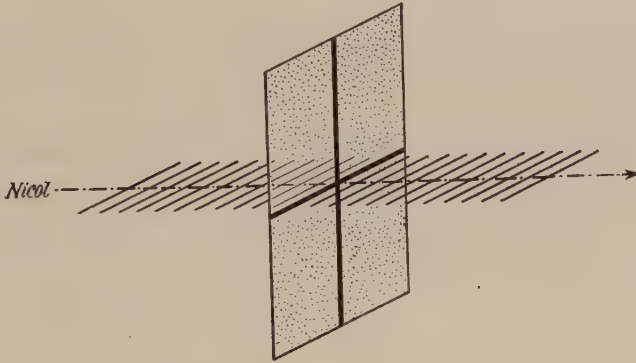


Fig. 415. Schwingungsrichtung von Nicol und Untersuchungsplatte sind einander parallel.

sprechende Geschwindigkeit wird dann gar nicht benutzt (Fig. 415). Ist die Schwingungsrichtung der Platte der Schwingungsrichtung des Nicolschen Prismas nicht parallel, so findet wie vorhin eine Zerlegung in die Komponenten der rascheren und langsameren Welle statt (s. Fig. 416).

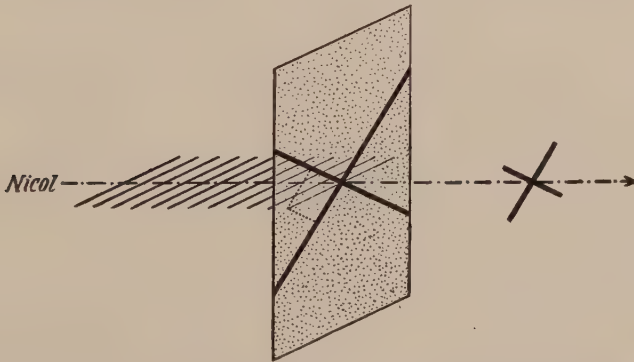


Fig. 416. Schwingungsrichtung von Nicol und Untersuchungsplatte sind einander nicht parallel.

Ist hingegen die zweite Platte ein Nicolsches Prisma, die erste ein beliebiger Kristallschnitt, so entspricht anfänglich der Vorgang genau dem zuerst beschriebenen. Nur werden jetzt vor dem Austritt des Lichtes aus dem Nicolschen Prisma die Anteile der einen Schwingungsrichtung eliminiert.

Sind schließlich beide Platten Nicolsche Prismen, so geht die gesamte Intensität der außerordentlichen Welle des ersten Prismas durch das zweite, wenn die Schwingungsrichtungen parallel sind. Es geht nur eine Teilkomponente hindurch, wenn die Schwingungsrichtungen schief zueinander stehen. Es geht aber gar kein Licht hindurch, wenn die Schwingungsrichtungen beider Nicolschen Prismen senkrecht aufeinander stehen, denn dann tritt die gesamte Intensität der außerordentlichen Welle von I in die Schwingungsrichtung der ordentlichen Welle von II über. Diese Welle aber wird im zweiten Prisma abgelenkt und zerstört.

Eine derartige Stellung zweier Nicolscher Prismen zueinander nennt man Kreuzstellung (gekreuzte Nicols). Gekreuzte Nicols lassen somit kein Licht durch, wenn zwischen erstem und zweitem Nicol die Schwingungsrichtung nicht irgendwie geändert wird.

e) Die Verwendung eines Nicols bei kristallographischen Untersuchungen

Wählen wir die Dimensionen einer Kristallplatte oder eines Prismas derart, daß durch die verschiedene Brechung die beiden aus einem einfallenden Strahl erzeugten Strahlen merklich getrennt voneinander austreten, so läßt sich jeder Strahl, das heißt jede Welle, gesondert studieren. Es schwingt dann jede Welle in einer ganz bestimmten Richtung, und diese Richtung läßt sich mit Hilfe eines Nicols von bekannter Orientierung festlegen. Die Verhältnisse sind denen zweier hintereinander geschalteter Nicols gleich. Schwingt die Welle in der Schwingungsrichtung des Nicols, so ist maximale Lichtintensität vorhanden; schwingt sie senkrecht dazu, so geht kein Licht hindurch. Die Methode muß angewandt werden, wenn man die Hauptbrechungsindizes eines doppeltbrechenden Minerals nach der Minimalablenkungsmethode an Prismen oder mit Hilfe eines Totalreflektometers bestimmen will und wenn es gilt, die Schwingungsrichtung der Welle anzugeben, deren Brechungsindex man berechnet hat.

Verwendet man ein Prisma, in dem die Halbierungsebene des Prismenwinkels einer Hauptschnittebene parallel geht, so stehen in der Minimalablenkungsstellung die im Prisma sich fortpflanzenden Wellennormalen senkrecht zu diesem Hauptschnitt (Fig. 417). Die eine Welle schwingt somit parallel zu dem einen, die andere parallel zum zweiten Hauptbrechungsindex der Hauptschnittebene¹⁾ (s. Seite 375).

Für beide Wellen fallen Wellennormale und Strahlenrichtung zusammen (s. Seite 375); aus dem Strahlengang lassen sich somit direkt die beiden Hauptbrechungsindizes der Halbierungsebene bestimmen. Den dritten findet man mittels eines zweiten Prismas, dessen Halbierungsebene des brechenden Winkels einem andern Hauptschnitt parallel

¹⁾ Beim Übergang vom Prisma zur Luft findet wegen der schiefen Inzidenz im allgemeinen eine kleine Änderung der Schwingungsrichtung statt, wenn nicht die zur brechenden Kante senkrechte Ebene ein Hauptschnitt der Indikatrix ist.

geht. Schneidet man die eine Prismenfläche parallel einem Hauptschnitt und läßt Licht senkrecht dazu auffallen (Fig. 418), so lassen sich die zwei in der ausgezeichneten Prismenebene liegenden Hauptbrechungsindizes ebenfalls bestimmen.

Ist die Halbierungsebene nicht Hauptschnittebene, verläuft aber die brechende Kante parallel der Schwingungsrichtung eines Hauptbrechungsindex, so läßt dieser sich nach der gleichen Methode bestimmen. Welcher von beiden abgelenkten Strahlen jener Schwingungsrichtung entspricht, wird durch das Nicol entschieden. Der andere Strahl besitzt dann eine Wellennormalenrichtung, die von der Strahlenrichtung irgendwie abweicht. Da das Brechungsgesetz für die Wellennormalenrichtung gilt, läßt sich aus dem Strahlengang dieser Welle der zugehörige Brechungsindex nicht ohne weiteres bestimmen. Man benutzt dann am besten zur Bestimmung aller drei Größen n_α , n_β , n_γ drei Prismen, deren Kanten den verschiedenen Hauptbrechungsindizes parallel sind.

Noch ein weiterer wichtiger Fall ist der, wo eine Hauptschwingungsrichtung den inneren Prismenwinkel halbiert. Wiederum erfolgt das Minimum der Ablenkung bei symmetrischem Durchgang, und die hierbei senkrecht zur brechenden Kante schwingende Welle liefert einen Hauptbrechungsindex.

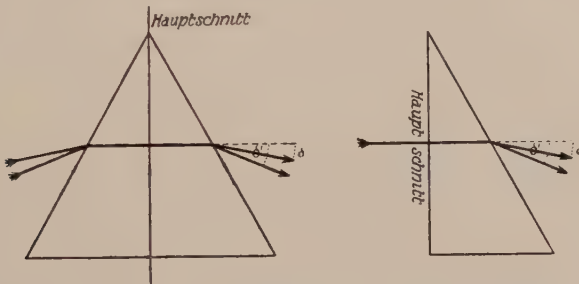


Fig. 417 und 418. Bestimmung der Hauptbrechungsindizes eines doppeltbrechenden Minerals nach der Minimalablenkungsmethode.

Mit dem Totalreflektometer lassen sich an einer einzigen Platte alle drei Brechungsindizes bestimmen, zugleich wird die Platte in bezug auf die Indikatrix orientiert. Die einfachsten Verhältnisse bietet eine Platte parallel einer optischen Hauptschnittebene, wenn gleichzeitig die Einfallsebene des Lichtes parallel einem zweiten Hauptschnitt gewählt wird. Beide Strahlen schwingen dann in Richtung zweier Hauptbrechungsindizes, die sich einzeln aus den Ablenkungswinkeln (den Schattengrenzen) wie in kubischen Kristallen bestimmen lassen. Die Untersuchung mit dem Nicol liefert die Schwingungsrichtungen. Dreht man die Platte um 90° , so erhält man zwei neue Zahlen. Ein Hauptbrechungsindex wird zweimal bestimmt. Etwas komplizierter ist die Bestimmung an einer beliebig und unbekannt orientierten Platte. Man muß die Platte drehen und stets die beiden Schattengrenzen aufsuchen. Das absolute Maximum, bezw. Minimum entspricht direkt n_γ , bezw. n_α . Von den beiden mittleren, extremen Werten (Minimum der äußeren, Maximum der inneren Kurve) entspricht der eine der Schwingungsrichtung senkrecht zur Platte, der andere aber dem mittleren Hauptbrechungsindex n_β .

Die Spezialisierung für optisch einachsige Kristalle braucht nicht näher erläutert zu werden.

Bei der Bestimmung der einzelnen Hauptbrechungsindizes nach der Immersionsmethode unter dem Mikroskop (*Beckesche Linie* Seite 367)

muß man das Nicol vor dem Kristallblättchen in den Strahlengang einschalten. Ist die möglichst dünne Kristallplatte parallel einem optischen Hauptschnitt geschnitten und sind die Schwingungsrichtungen in der Platte bekannt (Bestimmung siehe im folgenden Abschnitt), so lassen sich die in der Platte liegenden Hauptbrechungsindizes angenähert durch Vergleich mit verschiedenen Einbettungsflüssigkeiten finden.

Man stellt eine Schwingungsrichtung der Platte parallel der des Nicols. Dann wird das ganze Relief durch den Unterschied der Wellengeschwindigkeit, die in dieser Richtung schwingt, gegenüber der Lichtgeschwindigkeit im Medium bestimmt.

Eine Drehung um 90° gestattet den Vergleich des anderen Brechungsindex mit dem umgebenden Medium. Diese Methode der angenäherten Bestimmung, oder besser des Vergleiches, spielt eine große Rolle bei der Untersuchung von Gesteinsdünnschliffen. Man kann in bestimmten Richtungen die Brechungsindizes verschiedener, aneinander grenzender Mineralien miteinander vergleichen, das heißt angeben, welcher der höhere, welcher der niedrigere ist. Man sucht Stellen auf, wo die Schwingungsrichtungen der Platten von zwei angrenzenden Mineralien einander angenähert parallel sind. Stimmen gleichzeitig noch die Richtungen in bezug auf die Geschwindigkeiten (rascher || rascher, langsamer || langsamer) überein, so nennt man die Stellung Parallelstellung.

Geht der Richtung der rascheren Welle die Richtung der langsameren Welle im zweiten Kristall parallel, so heißt die Stellung Kreuzstellung. (Bestimmung der Schwingungsrichtungen und der relativen Geschwindigkeiten siehe Seite 414 des folgenden Abschnittes.)

Dann läßt sich in der Parallelstellung bestimmen, ob die raschere Welle des einen Kristalles höheren oder niedrigeren Brechungsindex besitzt als die raschere Welle im anderen Kristall, das gleiche außerdem für die langsameren Wellen. Man stellt die Schwingungsrichtungen parallel der Nicolschwingungsrichtung und verfolgt beim Heben oder Senken des Mikroskoptubus die Beckesche Linie (siehe Seite 367). In der Kreuzstellung ist ein Vergleich der Brechungsindizes der relativ verschieden sich fortpflanzenden Wellen möglich. (Raschere Welle im einen Kristall parallel zur langsameren Welle im anderen Kristall und umgekehrt.)

Besonders zur Bestimmung der Feldspäte leistet diese ebenfalls von *Becke* ausgearbeitete Methode große Dienste. Die reinen Alkalifeldspäte ($[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$ Orthoklas, Sanidin, Mikroklin und $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$ Albit) besitzen niedrigere Brechungsindizes als das gewöhnliche Einbettungsmaterial Canadabalsam ($n = 1,54 - 1,545$) oder der neuerdings verwendete Kollolith ($n = 1,535$). Die Plagioklase sind Mischkristalle von Albit und Anorthit ($[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$). Mit steigendem Anorthitgehalt werden die Brechungsindizes stetig größer. Zu jedem Mischungsverhältnis gehören ganz bestimmte Brechungsindizes.

Nun befindet sich in den Gesteinen, die Plagioklase enthalten, häufig noch leicht erkennbarer Quarz, dessen $\epsilon = 1,553$ und dessen $\omega = 1,544$ ist. Die Brechungsindizes von Quarz liegen teils höher, teils niedriger als die Brechungsindizes der Plagioklase. Hat man nun einmal die Beziehungen festgestellt, so läßt sich umgekehrt aus dem Verhalten der Brechungsindizes von Quarz zu Plagioklas angeben, welche Mischungsverhältnisse für die Feldspäte in Frage kommen. Man hat dann für Feldspäte drei Bezugsgrößen: ϵ und ω von Quarz und $n = 1,54$ von Canadabalsam (oder $n = 1,535$ von Kollolith). Fig. 419 stellt das Diagramm dar.

Die drei nach rechts aufsteigenden Kurven zeigen die Abhängigkeit der Hauptbrechungsindizes der Plagioklase vom Anorthitgehalt. Die Abszisse gibt den Gehalt von Anorthit im Plagioklas in Molekularprozenten an.

Die Brechungsindizes von Kollolith, Canadabalsam und Quarz sind als horizontale Linien eingetragen. Oben findet sich die Einzelbezeichnung der verschiedenen Plagioklasmischungsintervalle. Man nennt nämlich Plagioklase mit nur etwa 15% Anorthit immer noch Albite oder Albitoligoklase, von 15–25% Oligoklase, von 25–50% Andesine, von 50–70% Labradorite, von 70–85% Bytownite, von 85–100% Anorthite.

Aus dem Diagramm geht hervor, daß für Plagioklase mit weniger als 49% Anorthit $n_\alpha < \epsilon$ von Quarz, für Plagioklase mit einem Anorthitgehalt von maximal 34% sind $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma < \epsilon$ von Quarz usw. Alle aus dem Diagramm ersicht-

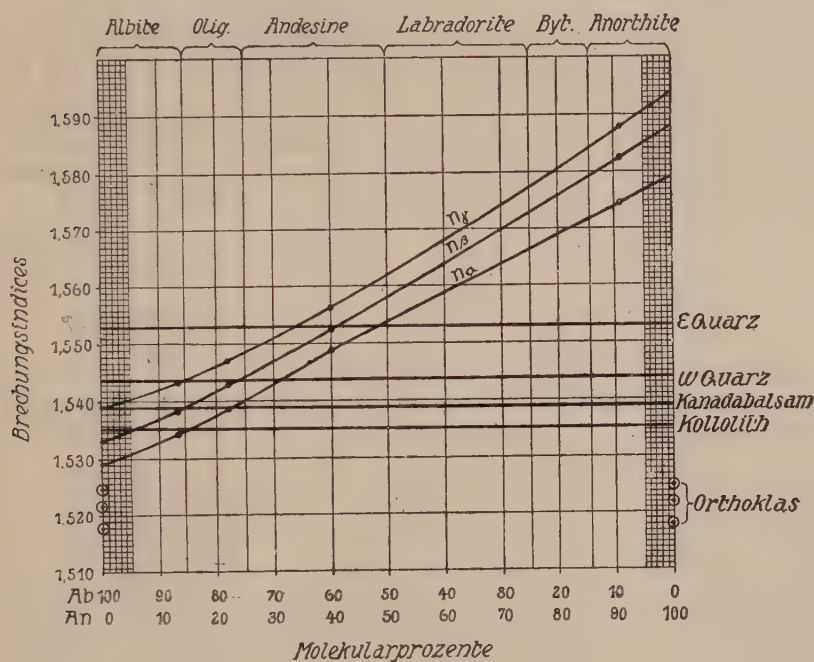


Fig. 419. Abhängigkeit der Brechungsindizes der Feldspäte von der chemischen Zusammensetzung. Vergleich mit Brechungsindizes anderer Stoffe. (Nach P. Iddings.)

lichen Einzelbeziehungen dieser Art gestatten einen weitgehenden Vergleich und eine ungefähre Bestimmung des Anorthitgehaltes von Plagioklasen bis zu 50% Anorthit, sofern Quarz in Parallel- oder Kreuzstellung vorhanden ist. Allerdings werden in Gesteinsdünnschliffen die Mineralien selten in optischen Hauptebenen, sondern meist beliebig geschnitten sein. Der rascheren Welle entspricht dann irgendein Wert zwischen n_β und n_α , der langsameren zwischen n_β und n_γ , ϵ' von Quarz hat einen Wert zwischen ϵ und ω . Was man dann in Parallel- und Kreuzstellung vergleichen kann, geht aus Fig. 419 und den Figuren 420a, b hervor. Immerhin gestattet die später zu erwähnende Untersuchung der Interferenzbilder oft eine genauere Angabe.

Wright hat gefunden, daß unter gewissen Vorsichtsmaßregeln mit Hilfe der Immersionsmethode Hauptbrechungsindizes mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ bestimmt werden können. (Der Schnitt muß parallel einer optischen Hauptebene liegen, die Grenze muß ziemlich genau senkrecht dazu verlaufen, der Brechungsindex der Flüssigkeit wird direkt am Totalreflektometer bestimmt.)

Ein einziges Nicol braucht man schließlich auch zur Bestimmung des Pleochroismus der absorbierenden Mineralien. Hat man für eine Platte parallel einem optischen Hauptschnitt die Hauptschwingungsrichtungen bestimmt und läßt man nun polarisiertes weißes Licht von einer dieser Schwingungsrichtungen auffallen, so geht es nur (s. Seite 395)

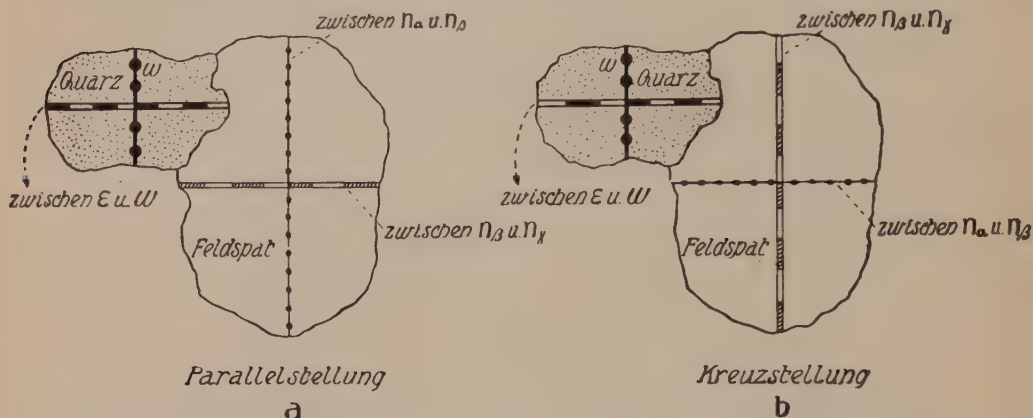


Fig. 420. Kreuz- und Parallelstellung zweier aneinander grenzender Mineralschnitte.

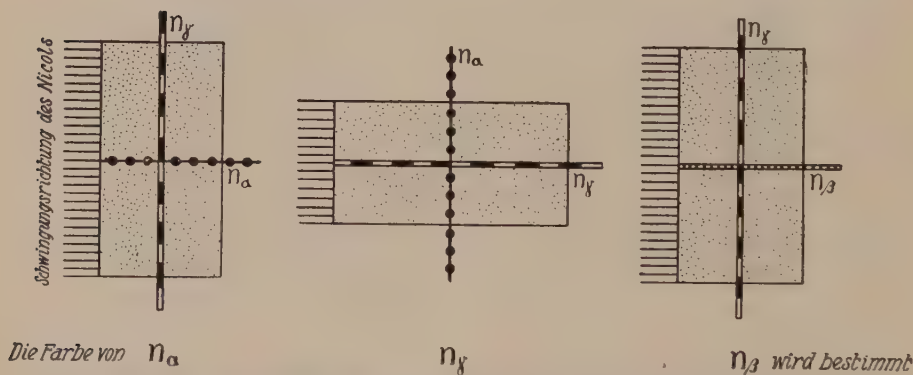


Fig. 421. Bestimmung des Pleochroismus in den drei Hauptschnitten eines zweiachsigen Kristalles.

als Welle dieser Schwingungsrichtung durch die Platte. Die wahrnehmbare Farbe ist dann das Resultat der verschiedenen Absorptionsfähigkeit für verschiedene λ . Es ist die Farbe des Minerals für den betreffenden Hauptbrechungsindex. Dreht man bei gleichbleibender Schwingungsrichtung des Nicols die Platte um 90° , so erhält man die Farbe des zweiten in der Hauptebene liegenden Hauptbrechungsindex. Eine Platte parallel einem anderen Hauptschnitt liefert die Farbe für den dritten Hauptbrechungsindex (Fig. 421).

Ist die Platte beliebig geschnitten, so kann man den Pleochroismus der Plattenschwingungsrichtungen bestimmen. Der größere Brechungsindex liegt zwischen n_β und n_γ , der kleine zwischen n_β und n_α . Die Farben haben Werte zwischen den Farben der drei Hauptbrechungsindizes. Im monoklinen und triklinen Kristallen kann man übrigens, der Dispersion der Hauptellipsoidachsen entsprechend, maximale und minimale Absorptionsrichtungen finden, die mit den Hauptschwingungsrichtungen nicht zusammenfallen (*Laspeyres, Ramsey, Backlund*). Bei gewissen Epidotvarietäten bilden z. B. die in der Symmetrieebene gelegenen Hauptabsorptionsachsen für gelbes Licht Winkel von $18^\circ 15'$, für rotes Licht solche von $30^\circ 40'$ mit den ebenfalls in der Symmetrieebene gelegenen Schwingungsrichtungen n_α und n_γ . Bei starker Doppelbrechung stehen die Hauptabsorptionsachsen sogar schief aufeinander.

Alle auf diese Weise erhaltenen Farben zeigen je nach der Plattendicke verschiedenen Sättigungsgrad. Manchmal ist der wesentliche Unterschied der Hauptfarben der einer schwächeren oder stärkeren, aber ähnlich verlaufenden Absorption, so daß die eine Farbe eine helle Nuance der anderen ist. Man kann dann, wie beim Turmalin, sagen, daß beispielsweise die Absorptionsfähigkeit von ω größer ist, als die von ε , und schreibt das: Absorption $\omega > \varepsilon$.

Besondere Dichroskope zur Bestimmung der Farben zweier senkrecht aufeinanderstehender Schwingungsrichtungen haben *Haidinger* und *Lang* konstruiert. Jetzt verbindet man gewöhnlich die Untersuchung mit der mikroskopischen und schaltet dann das Nicol in den Strahlengang vor der Mineralplatte ein, genau wie bei der Bestimmung der Einzelbrechungsindizes mittels der Immersionsmethode.

Wir müssen nun den Versuch: gewöhnliches Licht geht durch eine optisch anisotrope Kristallplatte und nachher durch ein Nicol (s. Seite 395) etwas näher betrachten.

Wir nennen die Schwingungsrichtungen in der Platte n_α' und n_γ' ; die erste entspricht der rascheren, die zweite der langsameren Welle. Dadurch, daß die Wellen sich im Kristall verschieden rasch fortpflanzen, erlangen sie beim Austritt einen Gangunterschied oder eine Phasendifferenz.

Es wird klar sein, daß, senkrecht auffallendes Licht vorausgesetzt, die Größe dieses Gangunterschiedes proportional der Dicke der Platte und proportional dem Geschwindigkeitsunterschied $\frac{1}{n_\alpha'} - \frac{1}{n_\gamma'}$ (das heißt proportional $n_\gamma' - n_\alpha'$) ist.

Die beiden Wellen, die also einen gewissen Gangunterschied aufweisen, der sich nach dem Austritt aus der Platte beim Durchgang durch Luft weder vergrößert noch verkleinert¹⁾, werden nun durch das Nicol auf gleiche Schwingungsrichtung gebracht. Jetzt müssen sie miteinander interferieren gemäß den auf Seite 350f. erläuterten Prinzipien. Es seien in einem bestimmten Zeitmoment die Elongationen durch die

¹⁾ In Wirklichkeit setzen sie sich zu einer elliptischen Schwingung zusammen, die aber formal jederzeit in ihre Einzelkomponenten aufgelöst werden kann.

Strecken OA und OC gegeben (Fig. 422a), die wir beide im gleichen Sinne bezeichnen wollen (+). Nach Zurückführung auf die Nicolschwingung ist dann die von n_{α}' herrührende Elongation durch $ON = OA \cos \delta$, die von n_{γ}' herrührende Elongation durch $OM = OC \sin \delta$ gegeben. Beide auch jetzt im gleichen Sinne erfolgenden Bewegungen addieren sich.

Erfolgt die eine Schwingung in diesem Zeitmoment im entgegengesetzten Sinne (OA Fig. 422b), so sind, auch auf gleiche Schwingungsrichtung gebracht, die Elongationen entgegengesetzt. Die eine Elongationsbewegung muß von der andern subtrahiert werden, es tritt Schwächung ein, die zur vollständigen Kompensation wird, wenn beide Elongationen entgegengesetzt gleich groß sind. Ähnliche Überlegungen gelten für die Gesamtamplitude der beiden Schwingungen (siehe Gleichung auf

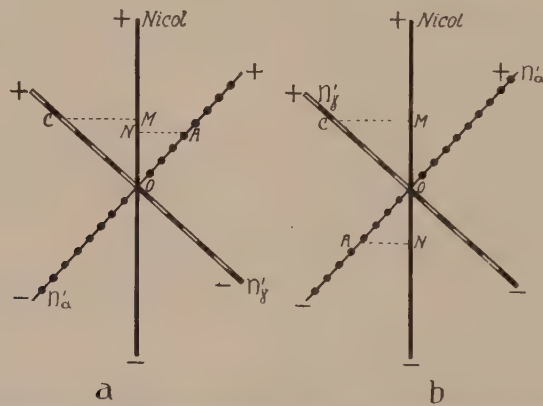


Fig. 422. Zerlegung von polarisiertem Licht in Komponenten beim Durchgang durch Kristallplatten.

Seite 351). Man würde somit bei der Verwendung einer keilförmig geschnittenen Platte (veränderliches d) erwarten, daß der Dicke entsprechend bald Schwächung, bald Stärkung der Lichtintensität durch Interferenz zustande kommt.

Von alledem ist, wenn gewöhnliches homogenes Licht auf den Kristall auffällt, nichts wahrzunehmen. Eine Untersuchung, warum das nicht geschieht, wird uns zeigen, in welcher Weise die Versuchsanordnung zu modifizieren ist, um Interferenzerscheinungen erkennen zu können. Die Einzelelongationen und die Amplitude der Schwingungen n_{α}' und n_{γ}' sind ihrerseits abhängig von dem Winkel, den die Schwingung der einfallenden Welle mit den Plattenschwingungsrichtungen bildet. Nehmen wir beispielsweise an, die einfallende Welle schwinde in n_{γ}' , dann geht alles Licht als Schwingung n_{γ}' durch den Kristall, die zweite Schwingungsrichtung wird nicht benutzt, eine Interferenz kann infolgedessen nicht stattfinden. Ebenso wenig entstehen zwei Wellen, wenn

die einfallende Welle in Richtung $n_{\alpha'}$ schwingt. Schwingt anderseits die einfallende Welle in Richtung der Nicolschwingungsrichtung, so verteilen sich die Amplituden auf die Plattenschwingungsrichtung als Komponenten der Resultierenden. Bei der Zurückführung auf die Nicolschwingung findet für die Einzelelongationen, sofern sie im gleichen Sinne erfolgen, Addition statt. Interferenz als Verstärkung müßte auftreten. Ist anderseits die ursprüngliche Schwingungsrichtung senkrecht zur Nicolschwingung, so tritt unter sonst gleichen Umständen durch Interferenz Schwächung ein.

Nun können wir ja gewöhnliches Licht als Licht auffassen, dessen Schwingungsrichtung so rasch wechselt, daß in der Zeit, welche notwendig ist, um im Auge gesonderte Lichteindrücke wahrzunehmen, alle möglichen Schwingungsrichtungen zur Geltung kommen. Es wird im gegebenen Versuch daher innerhalb dieser Zeit bald keine Interferenz, bald Schwächung, bald Stärkung eintreten, der einzig wahrnehmbare Effekt ist unter allen Umständen eine mittlere Intensität.

Wollen wir die Einzelinterferenz beobachten, so müssen wir auf die Kristallplatte Licht von einer bestimmten, unveränderlichen Schwingungsrichtung auffallen lassen, das heißt, wir müssen in den Strahlengang vor dem Eintritt in die Kristallplatte ebenfalls ein Nicol einschalten (*Arago, Fresnel*).

Welche Winkel die Schwingungsrichtungen der beiden Nicols miteinander bilden, ist an und für sich gleichgültig. Die Ergebnisse werden aber besonders einfach zu deuten sein, wenn wir gekreuzte Nicols verwenden, deren Schwingungsrichtungen 90° miteinander bilden. Wir können dann immer die dazwischenliegende Platte in eine Stellung drehen, daß die eine Plattenschwingungsrichtung mit der einen, die andere mit der zweiten Nicolschwingungsrichtung parallel verläuft. Derartigen Untersuchungen wollen wir uns nun zuwenden.

f) Untersuchungen mit gekreuzten Nicols im parallelen Licht

α) Homogenes Licht. Die Versuchsanordnung sei die folgende:

Lichtquelle \rightarrow Nicol \rightarrow Kristallplatte \rightarrow Nicol,

die beiden Nicols gekreuzt zueinander. Ein paralleles Strahlenbündel (paralleles Licht) falle senkrecht auf die Kristallplatte. Es werde nur Licht von einer Wellenlänge benutzt. Meistens werden die Untersuchungen unter dem Mikroskop ausgeführt. Das Mikroskop dient aber keinem andern Zweck, als dem der Vergrößerung. Wir brauchen den dadurch bedingten Strahlengang nicht zu berücksichtigen.

Wir nennen nun das erste Nicol, das polarisiertes Licht erzeugt, Polarisator, das zweite Nicol, das die Lichtbewegungen zu analysieren gestattet, Analysator.

Bereits Seite 396 ist erläutert worden, daß bei gekreuzten Nicols, ohne Zwischenschaltung einer Kristallplatte, das Gesichtsfeld dunkel bleibt. Die Schwingung, die aus dem ersten Nicol kommt, geht als Ganzes in die Schwingung des ordentlichen Strahles des Analysators über und wird hier eliminiert. Ist die Kristallplatte irgendein Schnitt durch einen kubischen Kristall, oder steht sie senkrecht auf einer optischen Achse doppelbrechender Kristalle, so findet beim Durchgang des Lichtes keine Veränderung statt, das Gesichtsfeld bleibt dunkel.

Das letztere gilt streng für isotrope Kristalle und Platten senkrecht zur optischen Achse einachsiger Kristalle. Aus dem Fundamentalgesetz der Indikatrix leiten wir nur ab, daß, wenn eine Wellennormale in Richtung der optischen Achsen fortschreitet,

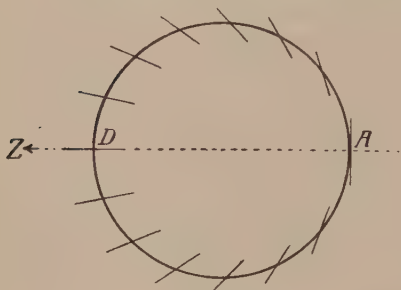


Fig. 423. Schnitt durch den zu einer optischen Achse A als Wellennormalenrichtung gehörenden Strahlenkegel mit eingezeichneten Schwingungsrichtungen. Richtung A \rightarrow Z = Richtung: optische Achse $\rightarrow n_r$.

die Schwingungsrichtung unbestimmt bleibt. Fallen nun, wie bei optisch einachsigen Kristallen, auch nach dem Brechungsgesetz die Strahlen in die Richtung der Wellennormalen, so ist der Effekt tatsächlich der, als ob ein Strahl mit ständig wechselnder Schwingungsrichtung (als gewöhnliches Licht) sich fortpflanzt. In optisch zweiachsigen Kristallen fallen aber für die in optischen Achsen gelegenen Wellennormalenrichtungen die Strahlenrichtungen nicht zusammen. Eine von *Hamilton* zuerst ausgeführte Untersuchung zeigt, daß unendlich viele Strahlen kegelförmig um die Wellennormalenrichtung gruppiert sind. Jedem Strahl kommt eine Schwingungsrichtung zu. Man nennt das die innere konische Refraktion.

Je kleiner der Achsenwinkel wird, umso enger wird der Kegel, und bei einachsigen Kristallen schrumpft er eben zur Geraden, das heißt zu einer Strahlenrichtung mit unendlich vielen Schwingungsrichtungen zusammen (Fig. 423).

Die innere konische Refraktion ist meist sehr klein. Für Aragonit beträgt beispielsweise der Grenzwinkel, der zu einer Wellennormalenrichtung parallel der optischen Achse gehörigen Strahlen $1^\circ 55'$. Der inneren konischen Refraktion entspricht eine äußere. Die Strahlenrichtung der sogenannten Biradialen, für welche die durch Doppelbrechung entstandenen Strahlen gleiche Geschwindigkeit haben, fällt nicht mit den Binormalen zusammen. Ein in dieser Richtung den Kristall durchlaufender Strahl teilt sich beim Austritt in Luft in sehr viele Strahlen, die einen Kegel bilden. Bei Aragonit beträgt die Divergenz der äußeren Strahlen etwa 3° . Der Winkel zwischen Binormalen und Biradialen ist allgemein von der Doppelbrechung abhängig, er ist beispielsweise für Baryt $0^\circ 08'$, für Aragonit $0^\circ 54'$.

Wegen dieser konischen Refraktion werden von Platten senkrecht zu einer optischen Achse zweiachsiger Kristalle von dem Analysator nur die Strahlen völlig ausgelöscht, die senkrecht zu ihm schwingen. Das Gesichtsfeld bleibt daher nicht völlig dunkel, sondern hellt sich etwas auf, ohne daß aber bei der Drehung der Platte ein Helligkeitswechsel erkennbar wird (*Kalkowsky*).

Eine beliebig orientierte, zwischen zwei gekreuzte Nicols gebrachte Platte eines doppelbrechenden Kristalles wird, wenn die Schwingungs-

richtungen nicht mit denen des Nicols übereinstimmen, das Gesichtsfeld im allgemeinen aufhellen. Es treten dann die bereits in der Fig. 422 erläuterten Erscheinungen auf.

Die ursprüngliche, polarisierte Schwingung zerlegt sich in zwei Komponenten, die in Richtung von n_{γ}' und n_{α}' der Platte durch diese hindurchgehen. Hierbei erhalten sie einen Gangunterschied, sie interferieren, wenn sie vom Analysator auf die gleiche Schwingungsrichtung gebracht werden. Dabei wird, wie die Figuren 424 bei der 45° -Stellung zeigen, eine der

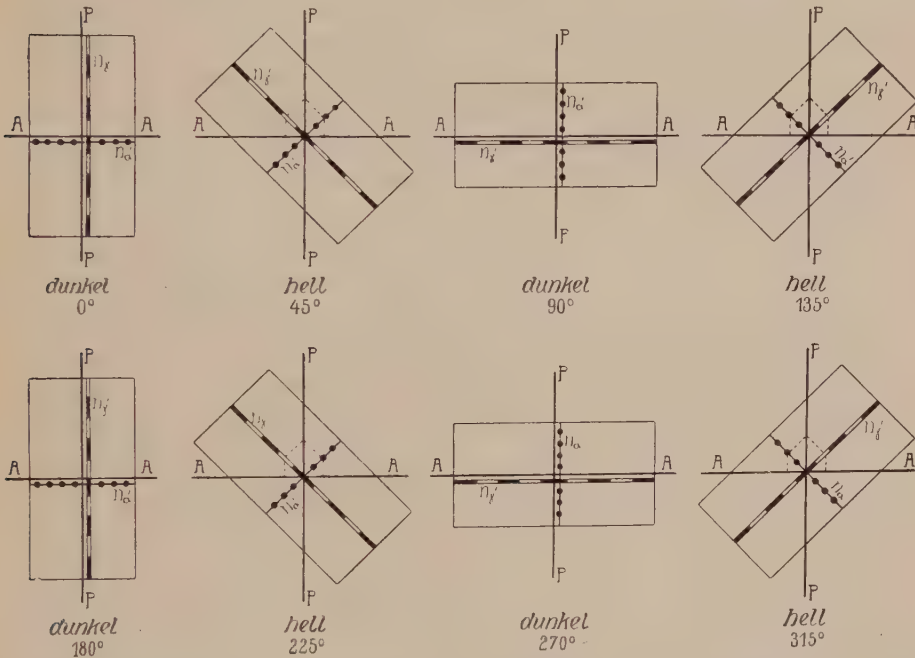


Fig. 424. Verhalten einer doppelbrechenden Kristallplatte beim Drehen unter gekreuzten Nicols. P—P = Polarisator, A—A = Analysator.

ursprünglich gleich gerichteten Elongationen oder Amplituden negativ (in der Richtung umgekehrt). Das heißt, auch wenn die Wellen an sich keinen Gangunterschied besitzen, interferieren sie mit dem Gangunterschied $\frac{\lambda}{2}$. In dem Sonderfalle, wo $(n_{\gamma}' - n_{\alpha}')$ beziehungsweise d (die Plattendicke) gerade so gewählt sind, daß der ursprüngliche Gangunterschied eine gerade Anzahl von halben Wellenlängen beträgt, kompensieren sich daher beide Lichtstrahlen. Es findet wohl Interferenz statt, aber kompensatorische Interferenz. Ist anderseits der ursprüngliche Gangunterschied einer ungeraden Anzahl halber Wellenlängen gleich, so ist die Intensität der durch Interferenz erzeugten Wellen ein Maximum. Ersetzen wir die Platte durch einen Keil, der also veränderliches d besitzt,

so werden wir, wenn die Schneide des Keils einer Schwingungsrichtung parallel geht, ihr parallel abwechselnd helle und dunkle Streifen wahrnehmen. Die dunkelsten Stellen entsprechen Dicken, die zu einem Gangunterschied einer geraden Anzahl $\frac{\lambda}{2}$ führen, die hellsten Stellen Dicken, die einen Gangunterschied einer ungeraden Anzahl $\frac{\lambda}{2}$ besitzen (Fig. 425).

Sind nun aber die Schwingungsrichtungen der Platte oder des Keiles parallel den Schwingungsrichtungen des Nicols, so wird beim Durchgang durch die Platte an der Schwingungsrichtung des Polarisators gar nichts geändert. Die zweite Plattenschwingungsrichtung wird überhaupt nicht benützt. Das Gesichtsfeld bleibt unter allen Umständen dunkel. Dreht man die Platte oder den Keil um 360° zwischen den beiden Nicols, so tritt viermal diese Dunkelstellung oder Auslöschung auf. Die Helligkeit in den Zwischenstellungen ist vom Drehwinkel abhängig und erreicht in den 45° -Stellungen ein Maximum (siehe Fig. 424).

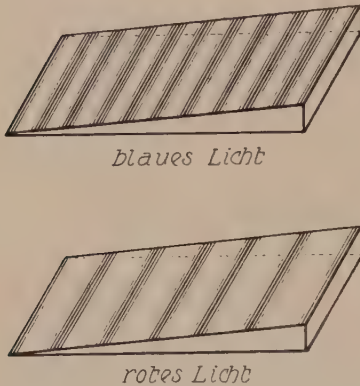


Fig. 425. Zwei Keile mit dunklen Interferenzstreifen für rotes und blaues Licht.

Das Gesamtverhalten wird durch folgende Formel dargestellt:

$$J = J_0 \sin^2 2\delta \cdot \sin^2 \left[\pi \frac{d}{\lambda} (n_1' - n_\alpha') \right].$$

J ist die resultierende, J_0 die ursprüngliche Intensität des Lichtes, δ ist der Winkel, den eine Plattenschwingungsrichtung mit dem Polarisator bildet. d ist die Plattendicke, λ die Wellenlänge, n_1' und n_α' sind die Brechungsindizes der Platte.

Die Formel läßt uns nochmals alle Beziehungen überblicken.

Die beiden rechtsstehenden Sinusglieder veranschaulichen die beiden Änderungsmöglichkeiten. Ist einer der beiden Faktoren Null, so ist die resultierende Lichtintensität Null. Der erste Faktor wird Null, wenn $\delta = 0$ oder 90° ist, der zweite Faktor wird Null, wenn $d (n_1' - n_\alpha')$ ein Vielfaches von λ , das heißt ein gerades Vielfaches von $\frac{\lambda}{2}$ ist. Bei konstantem ersten Faktor wird der zweite Faktor ein Maximum, wenn $d (n_1' - n_\alpha')$ ein ungerades Vielfaches von $\frac{\lambda}{2}$ ist. Die Plattenstellung wird dabei unverändert gelassen.

Bleibt der zweite Faktor konstant (gleiche Plattendicke, gleiche Platte), so wird der erste Faktor ein Maximum, wenn $\delta = 45^\circ$ oder 135° ist.

Sind die Schwingungsrichtungen der beiden Nicols nicht rechtwinklig gekreuzt, so ergibt sich folgende Formel:

$$J = J_0 \left[\cos^2 \varepsilon - \sin 2\delta \sin 2(\delta + \varepsilon) \sin^2 \frac{\pi d}{\lambda} (n_1' - n_\alpha') \right].$$

Darin ist δ der Winkel, den die Schwingungsrichtung des Analysators mit der einen Schwingungsrichtung der Kristallplatte bildet. Der andere kann dann immer zu $90^\circ - \delta$ angenommen werden. Mit ε wird der von den Schwingungsrichtungen der beiden Nicols eingeschlossene Winkel bezeichnet. Sein Richtungssinn stimmt mit dem von δ überein. $\frac{d}{\lambda} (n_{\gamma'} - n_{\alpha'})$ ist der Gangunterschied der beiden Wellen beim Austritt aus der Kristallplatte. Die Beziehung leitet sich wie folgt ab. Die Amplituden der beiden im Kristall sich fortpflanzenden Schwingungen sind nach Fig. 414, Seite 394, $A_0 \cos \delta$ und $A_0 \sin \delta$ (A_0 = Amplitude des einfallenden Lichtes). In die Schwingungsrichtung des Analysators liefern sie die Amplituden $A_0 \cos \delta \cos(\delta + \varepsilon)$ und $A_0 \sin \delta \sin(\delta + \varepsilon)$. Dann ist nach Seite 350

$$J = A_0^2 \left[\cos^2 \delta \cos^2 (\delta + \varepsilon) + \sin^2 \delta \sin^2 (\delta + \varepsilon) + 2 \sin \delta \cos \delta \sin (\delta + \varepsilon) \cos (\delta + \varepsilon) \cos \frac{2\pi d}{\lambda} (n_{\gamma'} - n_{\alpha'}) \right].$$

Durch Vereinfachung resultiert obige Formel, und diese geht, wenn $\varepsilon = 90^\circ$ ist, in die Formel auf Seite 406 über.

Man nimmt $n_{\gamma'} - n_{\alpha'}$ als Maß der Doppelbrechung der Platte. Eine Kristallplatte mit großer Differenz $n_{\gamma'} - n_{\alpha'}$ wird an sich stark, eine Kristallplatte mit kleiner Differenz $n_{\gamma'} - n_{\alpha'}$ wird an sich schwach doppelbrechend genannt. Man überträgt diese Ausdrücke auf die Kristallart. Es gibt die Differenz der Hauptbrechungsindizes ($n_{\gamma} - n_{\alpha}$), bezw. $(\varepsilon - \omega)$ oder $(\omega - \varepsilon)$ ein Maß für die Stärke der Doppelbrechung ab.

Die Schwingungsrichtungen der Platte bezeichnet man als deren Auslöschungsrichtungen. Sie lassen sich nun sofort für irgendeine doppelbrechende Platte bestimmen, für die der zweite Faktor nicht gleich Null ist. Man stellt im Mikroskopokular ein Fadenkreuz den Nicol-schwingungsrichtungen parallel und dreht den Objektstisch, der in 360° eingeteilt ist, mit der Kristallplatte, bis das Gesichtsfeld dunkel ist. Dann gehen die Auslöschungsrichtungen der Platte den Richtungen des Fadenkreuzes parallel. Man kann den Winkel, den die Auslöschungsrichtungen mit den Begrenzungselementen der Platte oder mit Spaltrissen bilden, messen, indem man die Objektstischstellung einer festen Marke gegenüber in der Dunkelstellung des Minerals abliest und nachher dreht, bis die Kanten oder Spaltrisse einem Faden des Fadenkreuzes parallel sind; dann liest man die Stellung wieder ab, die Differenz gibt den gesuchten Winkel. Derartige Messungen Begrenzungselementen gegenüber haben besonderen Wert, wenn diese natürlicher Art sind. Man nennt eine Auslöschung parallel solchen Kanten gerade. Symmetrisch wird die Auslöschung genannt, wenn die Auslöschungsrichtung den Winkel zweier gleichwertiger Kanten halbiert. Schief nennt man sie, wenn irgendein beliebiger Winkel mit den Kanten gebildet wird. Die gleichen Beziehungen gelten Spaltrissen gegenüber. (Siehe Fig. 426; man beachte nun daraufhin die Figuren 406—409).

Da wir wissen, wie den kristallographischen Achsen gegenüber die Indikatrix in den einzelnen Kristallsystemen liegen kann, ist es möglich, über das Auftreten der einen oder anderen Auslöschungsart von vornherein etwas auszusagen.

1. In triklinen Kristallen werden wir allen Kanten gegenüber im allgemeinen schiefe Auslöschung vorfinden, da ja eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Hauptbrechungsindizes und kristallographischen Achsen nicht besteht.

2. Auf allen Flächen parallel b eines monoklinen Kristalles verläuft die Auslöschungsrichtung parallel b und parallel einer in (010) gelegenen Kante, beiden gegenüber ist die Auslöschung also gerade. Auf allen übrigen Flächen ist sie schief. Auf zwei Flächen, die spiegelbildlich zu (010) stehen, ist die Schiefe der Auslöschung gleich groß.

Auf (010) gibt die Auslöschungsschiefe a und c gegenüber genau die Orientierung der in dieser Ebene gelegenen Hauptbrechungsindizes an.

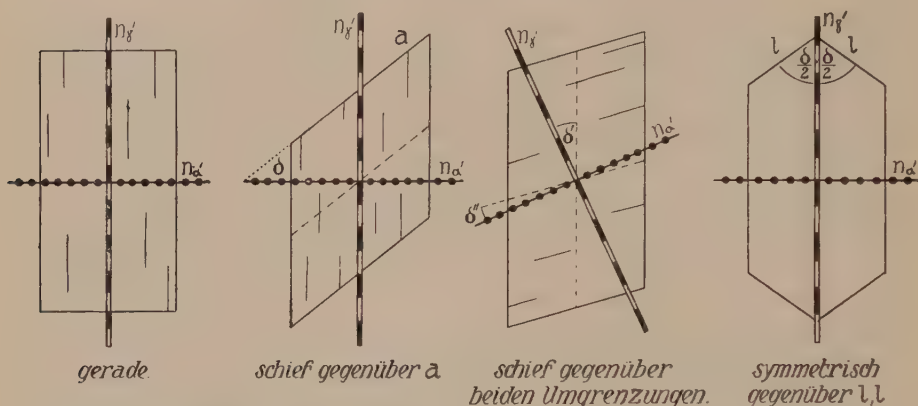


Fig. 426. Gerade, schiefe und symmetrische Auslöschung.

3. In rhombischen Kristallen ist auf allen Flächen, die der Zone einer kristallographischen Achse angehören, die Auslöschung in bezug auf diese Achsenrichtung gerade. Symmetrisch würde sie Kanten gegenüber sein, die spiegelbildlich zu einer Koordinatenebene liegen.

4. Bei den wirteligen Kristallen zeigen alle Prismenflächen der c -Kante gegenüber gerade Auslöschung. Die einfachen Pyramidenflächen weisen gerade Auslöschung bezüglich der horizontalen Kante auf, während der Winkel der Polkanten von der zweiten Auslöschungsrichtung halbiert wird. Die Flächen der Rhomboeder zeigen den Kanten gegenüber symmetrische Auslöschung.

Für die Untersuchung monokliner und triklinen Kristalle ist auch die Kenntnis der Veränderung der Auslöschungsschiefe für beliebig gelegene Flächen einer Zone von Bedeutung. Bei Kenntnis der Lage der Hauptbrechungsindizes ist die Aufgabe rein mathematisch oder konstruktiv geometrisch lösbar. *Michel-Lévy*, *Cesàro*, *Ferro*, *Duparc*, *de Souza-Brandão*, *Berek* haben Formeln dafür entwickelt. Es kann sehr wohl sein, daß die Auslöschungsschiefen auf Flächen, die zwischen zwei Hauptebenen einer Zone liegen, größer sind als auf diesen.

Für den monoklinen, gewöhnlichen Pyroxen berechnen sich beispielsweise folgende Auslöschungsschiefen:

1. Zone (100)/(010): φ = Neigungswinkel der Fläche gegen (010),
 δ = Auslöschungswinkel gegenüber c.

$\varphi = 0^\circ$	5°	10°	20°	30°	40°	45°	50°	60°
$\delta = 38^\circ 44'$	$38^\circ 41'$	$38^\circ 31'$	$37^\circ 50'$	$36^\circ 38'$	$34^\circ 47'$	$33^\circ 33'$	$32^\circ 3'$	$28^\circ 1'$
		70°	80°	85°	90°			
		$21^\circ 53'$	$12^\circ 33'$	$6^\circ 34'$	$0^\circ 0'$			

2. Zone (001)/(010): φ = Neigungswinkel der Flächen gegen (010),
 δ = Auslöschungswinkel gegenüber a.

$\varphi = 0^\circ$	10°	20°	30°	40°	45°	50°	60°	$67^\circ 14' 11''$
$\delta = 22^\circ 55'$	$23^\circ 4'$	$23^\circ 34'$	$24^\circ 22'$	$25^\circ 27'$	$25^\circ 5'$	$26^\circ 45'$	$27^\circ 59'$	$28^\circ 24' 13''$
		70°	80°	90°				
		$28^\circ 19'$	$24^\circ 24'$	$0^\circ 0'$				

β) Weißes Licht. Wenn wir nun paralleles, weißes Licht senkrecht auf eine doppelbrechende Kristallplatte auffallen lassen, so bleiben zunächst alle die Auslöschungen und Auslöschungsrichtungen betreffenden Verhältnisse gleich wie bei homogenem Licht. Das Gesichtsfeld wird bei gekreuzten Nicols dunkel, wenn die Schwingungsrichtungen in der Kristallplatte mit denen der Nicols übereinstimmen. Diese Schwingungsrichtungen lassen sich daher genau gleich bestimmen, wie vorher. Es tritt ebenfalls (infolge der Interferenzerscheinungen) eine Aufhellung ein, sobald die Schwingungsrichtungen der Platte schief zu denen der Nicols stehen. Es ist jetzt aber nicht mehr ein bloßer Wechsel von hell und dunkel wahrnehmbar, die Aufhellung ist mit einem von der Größe der Doppelbrechung abhängigen Farbenton verbunden. Das Licht, das ins Auge gelangt, kann also nicht mehr weißes Licht sein. Die auftretenden Farben, welche die Kristallplatte gefärbt erscheinen lassen, werden ihrer Entstehung nach Interferenzfarben genannt.

Bedingt sind die Interferenzfarben durch folgende Erscheinungen.

Wir wissen, daß weißes Licht alle möglichen Wellenlängen vom äußersten Violett bis zum äußersten Rot enthält, und daß die Brechungsindizes von den λ -Werten abhängig sind. Nun ist bei gegebener Dicke der Gangunterschied proportional $n_\gamma' - n_\alpha'$, wenn n_γ' und n_α' die Brechungsindizes für die Schwingungsrichtungen der Platte sind. Auch dieser Wert $n_\gamma' - n_\alpha'$ ist natürlich von λ abhängig.

Nach *de Lépina*y zeigen beispielsweise Quarzplatten, parallel der optischen Achse geschnitten (also mit n_e und n_o als Brechungsindizes), folgende Abhängigkeitsbeziehungen.

λ in 10^{-8} cm	$n_e - n_o$ bzw. $\varepsilon - \omega$	$\frac{\lambda}{\varepsilon - \omega}$ in 10^{-8} cm	λ in 10^{-8} cm	$n_e - n_o$ bzw. $\varepsilon - \omega$	$\frac{\lambda}{\varepsilon - \omega}$ in 10^{-8} cm
4000	0,0095454	419040	5200	0,0092097	564620
4200	0,0094706	443480	5400	0,0091731	588680
4400	0,0094049	467480	5600	0,0091403	612700
4600	0,0093471	492160	5800	0,0091108	636620
4800	0,0092958	516400	6000	0,0090839	660500
5000	0,0092503	540540	6200	0,0090595	684360

Die verschiedenen Wellenlängen interferieren somit nach dem Durchgang durch die Kristallplatte mit verschiedenem Gangunterschied. Findet für ein λ Interferenz zur Dunkelheit statt (Gangunterschied eine gerade Anzahl von $\frac{\lambda}{2}$), so gilt dies nicht für Licht anderer Wellenlängen. Ist beispielsweise die Doppelbrechung und Dicke der Platte eine derartige, daß die Intensität für rotes Licht durch Interferenz Null wird, gelangen aber die andern Lichtarten mit merklicher, teils maximaler Intensität ins Auge, so erscheint die Platte in der Mischfarbe dieser Lichtarten, also frei von der roten Beimengung.

Wir können offenbar, wenn n_{γ}' und $n\alpha'$ (im Falle der Quarzplatte parallel zur optischen Achse n_e und n_o) bekannt sind, für jedes λ die Dicke ausrechnen, bei der

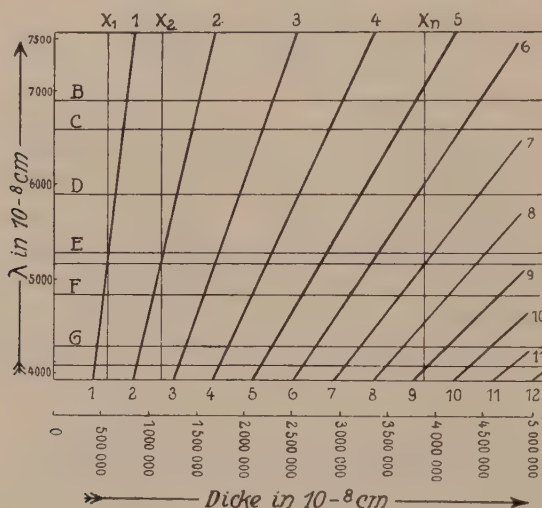


Fig. 427. Verhalten von Quarzplatten parallel c (bzw. eines Quarzkeiles mit einer Eintrittsfläche, die der optischen Achse parallel ist) in weißem Licht unter gekreuzten Nicols. Spektrale Zerlegung der Interferenzfarben.

(Nach *Liebig* und *Wenzel*.)

für dieses λ Interferenz zur Dunkelheit eintritt. (Gangunterschied = gerade Anzahl von $\frac{\lambda}{2}$.)

Die Dicke d , bei der zuerst Dunkelheit für dieses λ eintritt, entspricht dem Gangunterschied $\frac{2\lambda}{2}$. Da der Gangunterschied $\Gamma = d(n_{\gamma}' - n\alpha')$ ist, wird $d_1 = \frac{2\lambda}{2(n_{\gamma}' - n\alpha')}$ $= \frac{\lambda}{n_{\gamma}' - n\alpha'}$, oder im Falle der oben erwähnten Quarzplatte $d_1 = \frac{\lambda}{n_e - n_o}$. Dabei beziehen sich, wie selbstverständlich, die Brechungsindizes auf das zugehörige λ . Nun werden (wir wollen bei der Erläuterung beim Beispiel der Quarzplatte bleiben), wie aus der Tabelle hervorgeht, mit steigendem λ die Werte $d_1 = \frac{\lambda}{n_e - n_o}$ immer größer. Das heißt, es findet die erste Interferenz zur Dunkelheit für violettes Licht bei weit geringerer Dicke als für rotes Licht statt. Gleiches gilt natürlich auch für die Dicken der 2., 3., 4. usw. Auslöschungsinterferenz, die man als 2., 3., 4. usw. Ordnung bezeichnet. (Siehe auch die Fig. 427.)

Tragen wir die der Dunkelheit entsprechenden Dicken in Abhängigkeit von λ in einem Diagramm auf, so erhalten wir für Quarzplatten obenstehende Figur (nach *Liebisch und Wenzel*) (Fig. 427).

Die Buchstaben GFEDCB usw. auf der λ -Achse entsprechen den als *Fraunhofersche* Linien bekannten Einzelspektren. Die kräftigen, schräg aufwärts verlaufenden Geraden 1—1, 2—2, 3—3 usw. verbinden die zu jedem λ gehörigen Dicken der Auslöschungen 1., 2., 3. usw. Ordnung. Untersuchen wir nun beispielsweise in der 45° -Stellung die Quarzplatte von der Dicke x_1 unter gekreuzten Nicols.

Dann tritt für einen in der Nähe der E-Linie liegenden Farbenton (grünes Licht) vollkommene Auslöschung ein. Mit der stärksten Intensität interferieren rote Lichtarten, da die Intensität mitten zwischen zwei Dunkelstellen (oder Dunkelstelle und Dicke Null) ein Maximum ist. Die ins Auge gelangende Mischfarbe ist ein von Grün befreites Gemisch mit vorwiegendem Rot, es ist das sogenannte Rot 1. Ordnung. Ist die Dicke x_2 , so sind die Verhältnisse ganz analog, wieder löscht das entsprechende Grün aus, da aber die Linien der Auslöschung nach oben divergieren, sind die Mischverhältnisse der Intensitäten aller übrigen Farben etwas andere. (Für $\lambda = 7500 \cdot 10^{-8}$ cm ist beispielsweise die Dicke jetzt ziemlich genau mit dem Helligkeitsmaximum zusammenfallend, da die x_2 -Ordinate dort mitten zwischen zwei Dunkelwerten durchsticht, die Gangdifferenz also eine ungerade Anzahl von $\frac{\lambda}{2}$ ausmacht.) Es entsteht wieder eine rote Mischfarbe, die als Rot 2. Ordnung einen etwas helleren Purpurton besitzt. Wählen wir die Dicke der Platte noch größer, so werden bald bei ein und derselben Dicke gleichzeitig für mehrere λ -Werte Auslöschungen in verschiedener Ordnung stattfinden. Dem ins Auge fallenden Licht fehlen dann mehrere Farbtöne, während eng benachbarte mit voller Intensität zur Geltung kommen. Die Farben werden blasser und weißlicher, sind bei ganz großer Dicke (beziehungsweise Doppelbrechung) nur durch leichte Töne vom Weiß selbst zu unterscheiden (Interferenzweiß).

Zu jeder Dicke bei gegebenem $n'_\gamma - n'_\alpha$, beziehungsweise zu jedem $n'_\gamma - n'_\alpha$ bei gegebener Dicke gehören daher ganz bestimmte Interferenzfarben. Ähnliche Farbtöne wiederholen sich in gewissem Rhythmus, man nennt sie Interferenzfarben 1., 2., 3., 4. usw. Ordnung. Am Anfang, bei geringer Doppelbrechung beziehungsweise geringer Dicke, nimmt (der kürzeren Wellenlänge, also auch der kleinen $\frac{\lambda}{2}$ wegen) die Intensität der blauen und violetten Strahlen rascher zu als die der roten. Es entsteht ein Grau, dem Blau beigemischt ist. Es geht mit zunehmender Plattendicke in Gelb, Orange und schließlich bei der Dicke x_1 (für Quarz) in Rot 1. Ordnung über. Damit erreicht die 1. Ordnung der Interferenzfarben ihren Abschluß. Es treten nun bei zunehmender Dicke nacheinander auf Violett, Indigo, Himmelblau, Hellgrün, Gelb, Orange, Rot 2. Ordnung. Damit erreicht die 2. Ordnung ihren Abschluß usw. Nimmt man an Stelle einer Quarzplatte einen Quarzkeil mit der Eintrittsfläche \parallel zur c-Achse, so läßt sich die ganze Farbenfolge von erster Ordnung zu den Ordnungen des Interferenzweiß beobachten¹⁾.

Die Interferenzfarbe ist ganz allgemein vom Gangunterschied $\Gamma = d (n'_\gamma - n'_\alpha)$ abhängig. Vernachlässigen wir die relativ gering-

¹⁾ Anomale Interferenzfarben stellen sich bei stark selektiver Absorption ein und bei starker Abhängigkeit einer an sich schwachen Doppelbrechung von λ . Es ist dann möglich, daß für ein λ der Kristall isotrop erscheint, für ein anderes λ positiv doppelbrechend, für ein drittes negativ doppelbrechend (Vesuvian, Melilith, gewisse Chlorite usw.).

füge Abhängigkeit des Wertes ($n_{\gamma}' - n_{\alpha}'$) von λ , so können wir für ein mittleres λ den Gangunterschied der beiden bei senkrechter Inzidenz in einer Platte entstandenen Wellen bei bekanntem d und bekanntem $n_{\gamma}' - n_{\alpha}'$ ausrechnen. Jedem Gangunterschied läßt sich anderseits eine Interferenzfarbe zuordnen. Es besteht somit zwischen den drei Größen Plattendicke, $n_{\gamma}' - n_{\alpha}'$ (Doppelbrechung) und Interferenzfarbe eine eindeutige Beziehung. Aus zweien von ihnen ist die dritte berechenbar. Je stärker die Doppelbrechung bei gleicher Plattendicke ist, umso höher ist die Interferenzfarbe (höher in der Richtung nach höheren Ordnungen hin). Eine bestimmte Interferenzfarbe tritt bei um so geringerer Plattendicke auf, je größer die Doppelbrechung ist.

Diese Beziehungen kommen in der von *Michel-Lévy* (siehe auch *Beckenkamp*, Leitfaden der Kristallographie) gegebenen Darstellung (Fig. 428) schön zur Geltung. Es ist in der Figur die Änderung des Interferenzfarbentones mit dem Gangunterschied vermerkt. Außerdem kann der Gangunterschied als Funktion der Doppelbrechung und der Plattendicke abgelesen werden. Jeder vom Nullpunkt ausgehende Strahl entspricht einer bestimmten Doppelbrechung, deren Wert am Rande hingeschrieben ist. Kennt man die Plattendicke und die Doppelbrechung, so gibt der Schnittpunkt der schräg verlaufenden Linie für die Doppelbrechung mit der horizontalen (der zugehörigen Plattendicke) die Größe des Gangunterschiedes und die Art der auftretenden Interferenzfarbe an.

Umgekehrt lassen sich aus Interferenzfarbe und bekannter Dicke die Doppelbrechung, oder aus Interferenzfarbe und bekannter Doppelbrechung die Plattendicke angenähert berechnen. In der Verlängerung der Strahlen sind einige wichtigere Mineralien hingeschrieben, deren maximale Doppelbrechung (also $n_{\gamma} - n_{\alpha}$) mit der der Strahlen (beziehungsweise nicht gezeichneten Zwischenstrahlen) übereinstimmt. Denkt man sich von einem Gestein einen Dünnschliff von 0,02 mm Dicke hergestellt, so können beispielsweise in den günstigen Schnittlagen (senkrecht zu n_{β}) Pennin, Vesuvian, Leucit lavendelgraue, Apatit, Zoisit, Orthoklas, Quarz graublaue, Albit, Staurolith, Andalusit, Hypersthen weißliche bis strohgelbe, Wollastonit lebhaft gelbe, gemeine Hornblende und Augit rötlich orangene Farbentöne 1. Ordnung aufweisen. Zugleich würden Diopsid indigoblaue, Olivin grünlichblaue, Muskowit gelblichgrüne Interferenzfarben 2. Ordnung zeigen, Indigoblau 3. Ordnung käme etwa schwarzem Biotit zu, Bläulichgrün 4. Ordnung dem Zinnstein \parallel der c-Achse. Farben höherer als 5. Ordnung (Interferenzweiß) gehören den rhomboedrisch holoedrischen Mineralien Calcit, Dolomit, Magnesit, Siderit, Hämatit, sowie dem tetragonal holoedrischen Rutil an bei Schnittlagen \parallel der c-Achse. Es wird so verständlich, daß die Herstellung von Gesteinsdünnschliffen und die Untersuchung im Polarisationsmikroskop ein wertvolles diagnostisches Mittel darstellt. Bereits die Betrachtung der Interferenzfarben gibt über die Doppelbrechung der Mineralschnitte Aufschluß und gestattet Rückschlüsse auf die Natur des Minerals.

Das Auftreten der Interferenzfarben ermöglicht nun in einfacher Weise die Bestimmung, welche von den zwei Hauptschwingungsrichtungen einer Platte der rascheren, welche der langsameren Welle entspricht. Nachdem man die Auslöschungsrichtungen, d. h. die Schwingungsrichtungen bestimmt hat, dreht man die Kristallplatte in die 45° -Stellung.

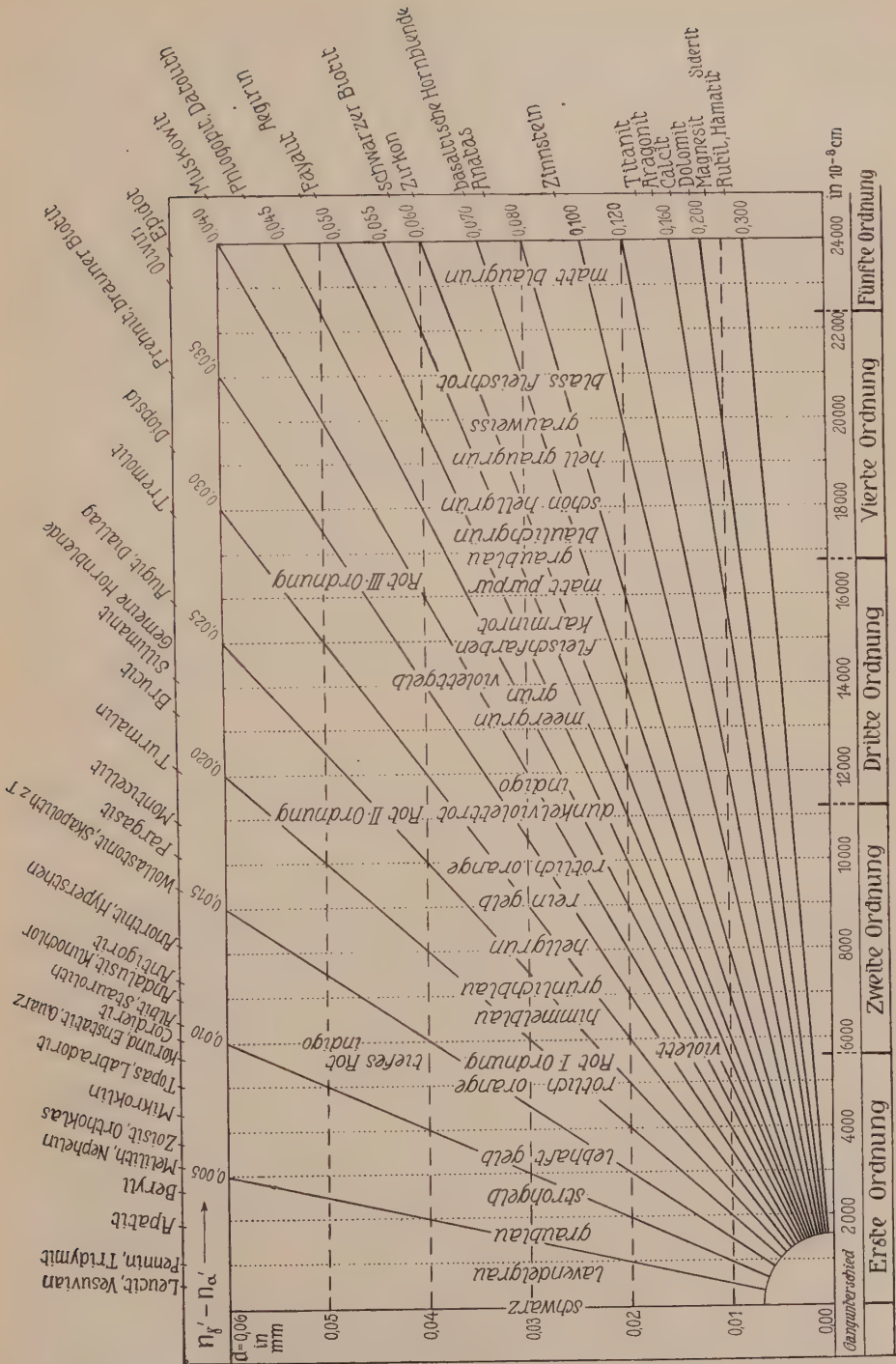


Fig. 428. Abhängigkeit der Interferenzfarben vom Gangunterschied.

Es tritt dann die Interferenzfarbe in größter Helligkeit auf. Nun schiebt man darüber, ebenfalls in der 45° -Stellung, ein Kristallblättchen von bekannter Orientierung, beispielsweise so, daß in diesem Blättchen die Schwingungsrichtung der rascheren Welle (n_α) durch die negativen Quadranten, d. h. von links oben nach rechts unten, geht (siehe Fig. 429).

Ist nun in der Untersuchungsplatte die gleiche Orientierung vorhanden, das heißt, verläuft auch dort die Schwingungsrichtung der rascheren Welle durch die negativen Quadranten, so wird offenbar der Gangunterschied beider Wellen infolge des Durchganges durch das Hilfsblättchen im gleichen Sinne verstärkt (Addition). Die Interferenz-

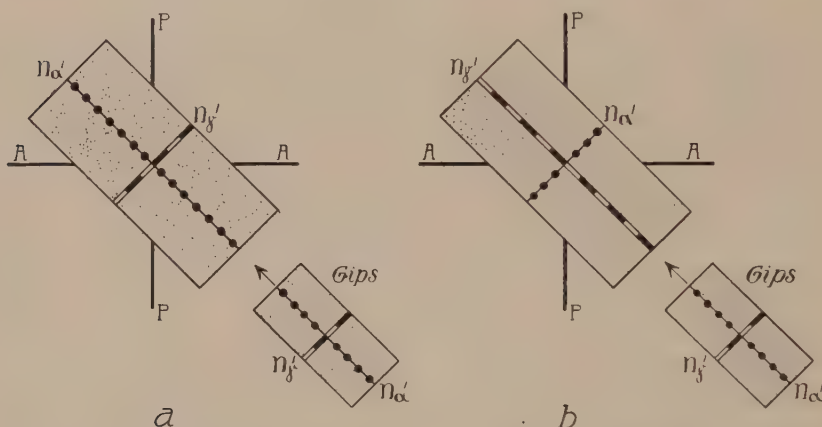


Fig. 429a. Addition: Die Interferenzfarbe steigt.

Fig. 429b. Subtraktion: Die Interferenzfarbe fällt.

Fig. 429a und b. Bestimmung von $n_{\alpha'}$ und $n_{\gamma'}$, mit Gipsblättchen von Rot I. Ordnung. (Einschieben in 45° -Stellung.)

farbe steigt. Es entsteht eine Farbe, die einer dickeren Platte als der Kristallplatte angehören würde. Ist die Orientierung in beiden Platten (Untersuchungsplatte und Hilfsblättchen) eine gerade entgegengesetzte, das heißt, stimmt mit der Schwingungsrichtung der rascheren Welle in dem Hilfsblättchen die Schwingungsrichtung der langsameren Welle in der Untersuchungsplatte überein, so subtrahieren sich die Gangunterschiede. Die Welle, welche in dem zu untersuchenden Objekt eine Verzögerung gegenüber der anderen erlitten hat, bewegt sich nun im Hilfsblättchen rascher. Je nach dem Verhältnis der Doppelbrechungen und der Dicke beider Platten kann dadurch die Verzögerung (der Gangunterschied) verringert, vollständig eingeholt oder im entgegengesetzten Sinne überholt werden.

Als Hilfsblättchen verwendet man gewöhnlich ein Gipsplättchen mit dem Rot 1. Ordnung als Eigeninterferenzfarbe. Ist die Interferenzfarbe der zu untersuchenden Platte von 1. Ordnung, so wird bei Subtraktionsstellung die in dieser Platte erhaltene Verzögerung durch die im Gipsplättchen sich einstellende Beschleunigung

überholt. Statt des Rot des Gipsblättchens tritt jetzt eine niedrigere Interferenzfarbe 1. Ordnung auf. Die Farbe ist im Vergleich zur Gipsblättcheninterferenz gefallen. Besitzt die zu untersuchende Platte eine Eigeninterferenzfarbe höherer Ordnung, so wird die Verzögerung nicht ganz eingeholt. Es fällt die Interferenzfarbe im Vergleich zur Eigeninterferenzfarbe der Platte.

Ein Hilfsblättchen vom Rot 1. Ordnung verwendet man, weil diese Interferenzfarbe sehr sensibel ist. Sie ändert sich bei kleinster Verschiebung des Gangunterschiedes merklich, indem sie bei kleiner Addition zu Blau, bei Subtraktion zu Gelb wird. Sie eignet sich also besonders gut zur Untersuchung schwach doppelbrechender Kristallplatten. Bei Kristallplatten mit einer dem Interferenzweiß nahestehenden Eigeninterferenzfarbe ist eine Addition oder Subtraktion um eine Ordnung kaum mehr wahrnehmbar. Man verwendet dann am besten ein keilförmig geschnittenes, an einem Ende also bedeutend dickeres Hilfsblättchen (meistens Quarzkeil mit der einen Fläche $\parallel c$). Schiebt man es mit der scharfen Kante voran ein, so treten bei Subtraktion infolge der immer deutlicher werdenden Gegenwirkung immer niedrigere Interferenzfarben auf. An der Stelle schließlich, wo der Gangunterschied im Untersuchungsobjekt gerade durch den entgegengesetzten Gangunterschied im Keil kompensiert wird, entsteht das Schwarzgrau der Auslöschung. Das gestattet dann auch, die Doppelbrechung zu bestimmen, da jetzt $d(n'_y - n'_x)$ der Platte dem bekannten Gangunterschied des Keiles an dieser Stelle gleich ist. (Auf diesem Prinzip beruht die Einrichtung der Kompensatoren von *Babinet* und *Michel-Lévy*.)

Wir können somit nun nicht nur von jeder Kristallplatte die Hauptschwingungsrichtungen bestimmen, sondern auch angeben, welcher Schwingungsrichtung der größere Brechungsindex (langsamere Welle), welcher der kleinere Brechungsindex (raschere Welle) zukommt. Schneiden wir aus einem hexagonalen, rhomboedrischen oder tetragonalen Kristall eine Platte parallel der c -Achse, so gestattet uns also die Untersuchung mit dem Gipsblättchen anzugeben, ob das Mineral optisch positiv oder negativ ist. Denn ein optisch einachsiges Mineral wird ja positiv genannt, wenn die in der c -Achsenrichtung schwingende Welle sich langsamer fortbewegt als irgendeine andere Welle, negativ, wenn sie sich rascher fortbewegt. Wenn wir drei kristallographisch genau orientierte Schnitte (001), (100), (010) eines rhombischen Kristalles untersuchen, ist wenigstens die Bestimmung möglich, in welcher Weise sich n_α , n_β , n_γ auf a , b , c verteilen. Ist nur ein derartiger Schnitt vorhanden, so bleiben zunächst drei Möglichkeiten offen. Wir wollen annehmen, daß in Richtung der Spaltrisse (Fig. 430) die Welle mit dem größeren Brechungsindex schwinde, senkrecht dazu die mit dem kleineren. Dann sind folgende drei Fälle möglich:



Fig. 430. Hauptschnitt von gerader Auslöschung mit eingezeichneten Schwingungsrichtungen.

In Richtung der Spaltrisse	Senkrecht dazu
n_γ	n_α
n_γ	n_β
n_β	n_α

Ist der Schliff vollständig unorientiert, so können auch irgendwelche Zwischenwerte vorhanden sein. Es erscheint daher erwünscht, irgendeine Methode kennen zu lernen, die gestattet, die Lage eines Schnittes gegen die Ellipsoidachsen festzustellen. Auch würden wir mit all den mikroskopischen Methoden bis jetzt nicht entscheiden können, ob eine unter gekreuzten Nicols stets dunkel bleibende Platte einem isotropen Kristall angehört oder ob sie senkrecht auf einer optischen Achse steht. Zu einer genauen optischen Analyse einer Kristallplatte müßten wir die Möglichkeit haben, dieser Platte dem einfallenden Licht gegenüber verschiedene Neigungen zu geben, oder mit anderen Worten, die Effekte des Strahlendurchganges nach verschiedenen Richtungen zu untersuchen. Durch Konstruktion eines besonderen Mikroskoptisches hat *Fedorow* derartige Untersuchungen ermöglicht. Man kann mit Hilfe dieser Einrichtung, wie bei dem mehrkreisigen Goniometer, dem Präparattisch jede beliebige Neigung geben und gleichzeitig die Winkel (als ρ und φ , siehe Seite 13) der Drehung aus der Normallage ablesen. Indem man nun Stellungen der Platte aufsucht, die dadurch ausgezeichnet sind, daß eine Hauptachse der Indikatrix einer Schwingungsrichtung der Nicols parallel verläuft und auf der Mikroskopachse zugleich senkrecht steht (es muß dann beim Drehen der Platte um diese Richtung unter gekreuzten Nicols immer Dunkelheit sein), gelingt es, die genaue Lage der Indikatrix der Platte gegenüber festzustellen. Auch lassen sich die Richtungen der optischen Achsen aufsuchen. Das Verfahren, an sich sehr einfach, bedarf natürlich zu möglichst genauer Einstellung der ausgezeichneten Richtungen eines gewissen Zeitaufwandes. Es ist daher von eminenter Bedeutung für praktische Zwecke, daß eine zweite Methode (zeitlich früher entwickelt als die *Fedorowsche* Methode) gestattet, in kürzester Zeit in der Mehrzahl der Fälle die ungefähre Orientierung der Untersuchungsplatte zur Indikatrix anzugeben. Statt der Platte verschiedene Neigungen zu einem einfallenden Strahl zu geben, läßt man einen Strahlenkegel auf die Platte fallen und untersucht die Abhängigkeit des Verhaltens von der Richtung innerhalb dieses Kegels. Diese Methode ist so einfach, daß sie zweckmäßig in erster Linie in Anwendung zu kommen hat. Nur wenn sie eine Präzisierung der Plattenorientierung nicht gestattet, wird man zur *Fedorowschen* Methode greifen. Besonders zur Erkennung von Zwillingsgesetzen (z. B. bei den Feldspäten) wird dies dann und wann nötig sein. Wir aber wollen

uns dieser zweiten Methode zuwenden, da sie mit neuen Phaenomenen bekannt macht.

g) Untersuchungen mit gekreuzten Nicols im konvergenten Licht (Konoskopische Untersuchungen). Homogenes und weißes Licht.

Man läßt einen Strahlenkegel (konvergentes Licht) auf die Kristallplatte auffallen, indem man vor dem Objekt eine Sammellinse (Kondensor) in den Strahlengang einschiebt. Die in gleicher Richtung auf die Platte fallenden und nach dem Durchgang und der Doppelbrechung von ihr weggehenden Strahlen werden durch die Objektivlinse in der hinteren Brennpflähe in je einem Punkt vereinigt. Durch Gleichrichtung der Polarisations Ebenen mittels eines Analysators kommen die durch Doppelbrechung entstandenen zwei Wellen gleicher Richtung (nach dem Verlassen der Platte) zur Interferenz. Man betrachtet nun nicht mehr mittels eines Okulares das Plattenbild, sondern man betrachtet (indem beim Mikroskop das Okular weggenommen wird) direkt die Interferenzerscheinungen in dieser Brennpflähe.

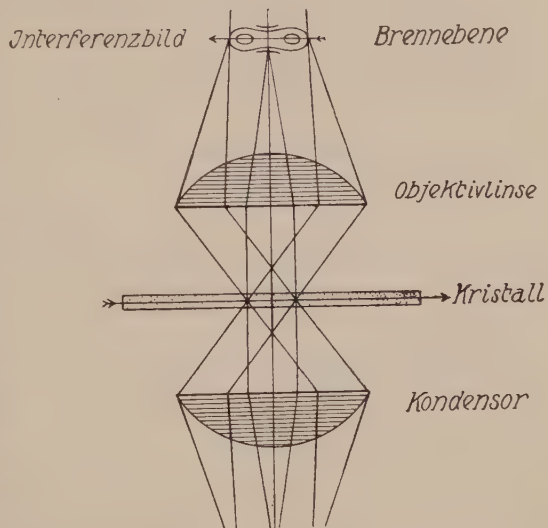


Fig. 431. Schema des Strahlenganges bei konoskopischer Betrachtung (konvergentes Licht). Man betrachtet die Interferenzerscheinungen ohne Okular auf der Brennebene.

Fig. 431 zeigt, abgesehen vom Polarisator und Analysator, schematisch den Strahlengang. Die in der Normalenrichtung von der Kristallplatte weggehenden Strahlen vereinigen sich im zentralen Brennpunkt. Je weniger steil die Strahlen zur Kristallplatte stehen, um so weiter nach außen liegt ihr Brennpunkt. Jeder Punkt der Brennpflähe zeigt so die Interferenzerscheinungen für eine bestimmte Richtung ein- bzw. ausfallenden Lichtes.

Die strenge theoretische Diskussion der Erscheinungen ist außerordentlich kompliziert und erst unter Vernachlässigung von mancherlei Faktoren durchgeführt. Die zwei aus einem schief auffallenden Strahl durch Doppelbrechung hervorgehenden Wellen durchheilen ja den Kristall nicht genau in der gleichen Richtung, die Polarisations Ebenen stehen deshalb auch nicht genau senkrecht aufeinander. Es genügt aber zur Demon-

stration aller wesentlichen Phaenomene die Annahme, daß letzteres an sich der Fall ist. Dann wird die Erläuterung unter den vereinfachenden Voraussetzungen keine Schwierigkeiten bereiten. *Nörremberg* hat einen konoskopischen Apparat zuerst eingeführt, *Bertrand* und *Lasaulx* haben ihn verbessert. Heute benutzt man dazu das (wie oben angegeben) umgewandelte Mikroskop, dem man auch, ohne das Okular wegzunehmen, eine Hilfslinse (*Bertrandsche Linse*) zufügen kann. Die Erscheinungen wurden von *Brewster* bereits 1813 beobachtet. *Airy* und *Neumann* gaben die Erklärung, *Fresnel*, *MacCullagh*, *F. E. Neumann*, *Sylvester*, *Cauchy*, *Hamilton*, *Plücker*, *Biot*, *Lloyd*, *Wright*, *Becke* und viele andere haben methodisch und theoretisch sich am Ausbau beteiligt. Wir folgen hier im wesentlichen den von *Becke* vorgeschlagenen Darstellungen.

Man nennt die Gesamtheit des entstehenden Bildes das Interferenzbild. Es läßt sich verstehen und beurteilen, wenn wir zweierlei von jedem Punkte wissen:

1. Die Lage der Schwingungsrichtungen der beiden in dem Punkt zur Interferenz gelangenden Strahlen.
2. Die Größe des Gangunterschiedes der Strahlen.

Verbindet man die Punkte mit gleicher Schwingungsrichtung, so erhält man Kurven, die Isogyren genannt werden. Diejenigen Isogyren, deren Schwingungsrichtungen mit den Schwingungsrichtungen der Nicols übereinstimmen, heißen Hauptisogyren. Da, wo im Interferenzbild Hauptisogyren durchgehen, muß nach all dem Vorhergehenden bei gekreuzten Nicols stets Dunkelheit herrschen.

Für die Intensität an einer Stelle des Interferenzbildes gilt folgende Formel für einfarbiges Licht:

$$J = J_0 \sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \Gamma.$$

$J = 0$ (Dunkelheit), wenn φ , d. h. der Winkel einer Schwingungsrichtung des im Kristall in der betreffenden Richtung sich fortpflanzenden Lichtes zu einer Schwingungsrichtung der rechtwinklig gekreuzten Nicols 0° bzw. 90° ist (Hauptisogyren). Außerdem wird $J = 0$, wenn $\sin \frac{\pi}{\lambda} \Gamma = 0$ ist; das tritt ein, wenn der Gangunterschied $\Gamma = \lambda$ oder ein ganzzahliges Vielfaches davon ist.

Man kann sich über die Lage der Schwingungsrichtungen auch auf andere Weise orientieren (*Beer*, *Becke*). Man denkt sich aus dem Kristall eine Kugel geschnitten. Jedem Radius als Wellennormalenrichtung entsprechen zwei Wellen verschiedener Geschwindigkeit und senkrecht aufeinander stehender Polarisation. Die zwei Schwingungsrichtungen lassen sich im Durchstoßpunkt des Radius mit der Kugeloberfläche als Tangenten an die Kugel konstruieren (Seite 384, Anm.).

Indem man die Kurven auf der Kugeloberfläche zeichnet, an welche diese Kugeltangenten komplanare Tangenten oder orthogonale Trajektorien¹⁾ sind, erhält man zwei sich selbst senkrecht durchschneidende Kurvensysteme.

¹⁾ Unter orthogonalen Trajektorien versteht man die auf einem Linienelement einer Kurve (also auf einer Tangente) senkrecht stehenden Geraden. Da die zu einer Wellennormalen gehörigen Schwingungen aufeinander senkrecht stehen, läßt sich stets

Sie lassen sich für jeden Kristall angeben, sobald die Indikatrix bekannt ist. Projiziert man diese Kurven parallelperspektivisch auf eine Ebene von der Orientierung der Kristallplatte, so erhält man auch hier sich durchkreuzende, Skiodromen genannte Kurven. Die Projektion läßt sich direkt mit den in der Brennebene vorhandenen Verhältnissen vergleichen. Wir können dann für jeden Punkt die Schwingungsrichtungen als Tangenten an die in diesem Punkt sich schneidenden Skiodromen ablesen, da sich die Tangenten der sphärischen Kurven auch als Tangenten der projizierten Kurven ergeben.

Die Kurven, welche Punkte mit gleichem Gangunterschied miteinander verbinden, heißen Kurven gleichen Gangunterschiedes. Auf diesen Kurven müssen ähnliche Helligkeitsverhältnisse bei homogenem Licht, ähnliche Interferenzfarbentöne bei weißem Licht vorhanden sein. Sie heißen daher auch isochromatische Kurven¹⁾.

Auch die Interferenzfarben der Achsenbilder können in Abhängigkeit von der Dispersion anomale sein (*Klein*). Nach *Ehringhaus*, *Rose* und *Wenzel* sind die Werte der relativen Dispersion der Doppelbrechung dafür maßgebend. Unter relativer Dispersion der Doppelbrechung versteht man die Differenz des Unterschiedes der Doppelbrechung für die F- und C-Linie des Spektrums dividiert durch die Doppelbrechung für die D-Linie. Der reziproke Wert dieses Ausdruckes wird N genannt.

$\frac{1}{N} = \frac{\Delta F - \Delta C}{\Delta D}$. Man kann bereits für die Interferenzfarben im parallelen polarisierten

Licht folgende Stufen unterscheiden:

N:	+ 30	+ 0,68	— 1,76	— 30
Farbe:	normal	übernormal	anormal	internormal normal.

Die anomalen Farben der Isochromaten in den Achsenbildern hat *Klein* in Brucitfarben, Leukocyklitfarben, Andreasberger Farben und Chromocyklitfarben eingeteilt. Nach *Ehringhaus* stehen diese Farben mit folgenden N-Werten in Beziehung. Zugleich ist die Wellenlänge angegeben, der im sichtbaren Spektrum keine Doppelbrechung entspricht, denn es handelt sich hierbei ja um Kristalle, die wie Apophyllit teils optisch positiv, teils optisch negativ sind.

	λ_0 in $\mu\mu$	N
Brucitfarben	jenseits 342	— 10 bis — 3
Leukocyklitfarben . .	342—397	— 3 bis — 1,86
Andreasberger Farben	397—424	— 1,86 bis — 1,40
Chromocyklitfarben .	größer 424	— 1,40 bis + 0,69.

Wir wollen nun für verschiedene Schnittlagen optisch einachsiger und zweiachsiger Kristalle die Skiodromen, Hauptisogyren und Kurven gleichen Gangunterschiedes angeben, woraus sich das Interferenzbild ohne weiteres ableitet. Optisch isotrope Kristalle zeigen natürlich kein Interferenzbild, da in keiner Richtung Doppelbrechung stattfindet.

das eine der obigen Kurvensysteme als System der orthogonalen Trajektorien des zweiten auffassen. Es sind also jedem Punkt eines der Kurvensysteme die Tangente und die orthogonale Trajektorie als Schwingungsrichtungen zugeordnet. Letztere ist zugleich Tangente an das zweite Kurvensystem, das durch den Punkt geht.

¹⁾ Bei zweiachsigen Kristallen sind die isochromatischen Kurven, praktisch genommen, vielfach nicht geschlossen. (Siehe Dispersion Seite 429.)

Obschon es sich als zweckmäßig erweist, die nachfolgenden Erörterungen ohne mathematisches Beiwerk zu gestalten, darf nicht unterlassen werden, im Anschluß an eine Darstellung von *F. E. Wright* auf einige sehr einfache Beziehungen aufmerksam zu machen, die gestatten, mit den Interferenzbildern in Zusammenhang stehende Aufgaben mit Hilfe der Indikatrix rechnerisch und analytisch-geometrisch zu lösen. Es zeigt sich, daß die Lehre von den sphärischen Kegelschnitten im Gebiet der Kristallphysik ihre Anwendung findet.

Die Gleichung der Indikatrix (siehe Seite 370) können wir in gewöhnlichen Koordinaten wie folgt schreiben:

$$\frac{x^2}{n_\alpha^2} + \frac{y^2}{n_\beta^2} + \frac{z^2}{n_\gamma^2} = 1.$$

Wollen wir wissen, welchen Schwingungsrichtungen ein Brechungsexponent n (zwischen n_α und n_γ gelegen) zukommt, so müssen wir um den Mittelpunkt der Indikatrix eine Kugel vom Radius n beschreiben. Die Schnittlinie der Indikatrix mit dieser Kugel (der Gleichung $\frac{x^2}{n^2} + \frac{y^2}{n^2} + \frac{z^2}{n^2} = 1$) ist der geometrische Ort aller Endpunkte von Radienvektoren der Länge n . Durch Subtraktion der Gleichung der Indikatrix von der Gleichung der Kugel erhalten wir:

$$x^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\alpha^2} \right) + y^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\beta^2} \right) + z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\gamma^2} \right) = 0 \quad (\text{Gleichung A})$$

Alle Punkte x, y, z , die dieser Gleichung A genügen, stellen Endpunkte gleichlanger Radienvektoren der Indikatrix dar. Die zugehörigen Richtungen entsprechen also Schwingungsrichtungen mit gleicher Geschwindigkeit, bzw. gleichem Brechungsexponenten. Die Gleichung A läßt sich analytisch-geometrisch interpretieren als Schnittfigur eines Kegels mit einer um die Spitze beschriebenen Kugel, das heißt als sogenannter sphärischer Kegelschnitt.

Ist anderseits die Wellennormalenrichtung als Verbindungslinie des Mittelpunktes der Indikatrix mit einem Punkt x, y, z auf der Ellipsoidoberfläche gegeben, so resultiert aus der Seite 372 gegebenen Gleichung folgende Beziehung:

$$\frac{\frac{x^2}{n^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}} + \frac{\frac{y^2}{n^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} + \frac{\frac{z^2}{n^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}} = 0 \quad (\text{Gleichung B})$$

Die beiden Lösungen von n geben die Brechungsindizes an, die zu den zwei Wellen gehören, die sich in der durch x, y, z bestimmten Normalenrichtung fortpflanzen. Geben wir n einen bestimmten Wert, so gibt die Gleichung B alle Wellennormalenrichtungen (charakterisiert durch x, y, z), deren eine Welle den Brechungsindex n besitzt. Leicht ist ersichtlich, daß die Gleichungen A und B reziprok zueinander sind, die Schnittfiguren stehen im Verhältnis einer Figur zur Polarfigur. Auch Gleichung B läßt sich als sphärischer Kegelschnitt deuten.

Wir wollen uns nun, wie das in der analytischen Geometrie üblich ist, die durch die Gleichungen A und B bestimmten Kegel mit einer Kugel vom Radius 1 zum Schnitt gebracht denken. Durch Änderung des Kugelradius ändert sich ja die Form der sphärischen Kegelschnitte nicht, die Figur geht lediglich in eine ähnlich liegende von anderer Größe über. Die derartig genau bestimmten sphärischen Kegelschnitte ergeben sich durch Kombination der Gleichung A oder B mit der Kugelgleichung

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1 \quad (\text{Gleichung C})$$

Jetzt ist es auch möglich, aus A und C oder aus B und C je eine Koordinate zu eliminieren, mit anderen Worten, die Gleichungen der orthogonalen Projektionen

der sphärischen Kegelschnitte auf die den Hauptschnitten der Indikatrix parallelen Koordinatenebenen zu gewinnen. Einfache Rechnung ergibt:

Kegel der Schwingungsrichtungen von gleichem n	Kegel der Wellennormalenrichtungen von gleichem n
$\text{x y-Ebene } x^2 \frac{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}}{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n^2}} + y^2 \frac{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n^2}} = 1$	$x^2 \frac{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}} + y^2 \frac{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} = 1$
$\text{x z-Ebene } x^2 \frac{\frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}}{\frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n^2}} + z^2 \frac{\frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}}{\frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n^2}} = 1$	$x^2 \frac{\frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}} + z^2 \frac{\frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}} = 1$
$\text{y z-Ebene } y^2 \frac{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n^2}} + z^2 \frac{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}}{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n^2}} = 1$	$y^2 \frac{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} + z^2 \frac{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}} = 1$

Gleichungen der Projektionen der sphärischen Kegelschnitte

Wir erhalten so einen Überblick über die geometrischen Örter für Schwingungsrichtungen, die gleicher Geschwindigkeit entsprechen, bzw. für Wellennormalenrichtungen gleicher Brechung. Insbesondere die Kegel der Wellenrichtungen von gleichem n , sowie die Projektionen der zugehörigen sphärischen Kegelschnitte leisten für die Erläuterung der Interferenzbilder gute Dienste. Da die Schwingungsrichtungen auf den Wellennormalen senkrecht stehen, sind sie auch Tangenten an die Kugel, welche die sphärischen Kegelschnitte liefert. Die zu einer Schnittfigur gehörigen Schwingungsrichtungen stehen (in der Tangentialebene an die Kugel) senkrecht auf den zur Schnittfigur komplanaren Tangenten. Daraus ergibt sich die Analogie der Projektionsfiguren mit den oben Skiodromen genannten Kurven. Zu jedem Punkt auf der Projektionsebene gehören jetzt aber zwei genau bestimmte Brechungsindizes. Die Differenz dieser gibt zugleich die Doppelbrechung an, und wenn man die Punkte gleicher Doppelbrechung verbindet, so erhält man neue Kurvenscharen. Aus ihnen leiten sich die Kurven gleichen Gangunterschiedes ab unter Berücksichtigung der Weglänge, die das Licht im Kristall besitzt, sowie der Brechung der Wellen an der Kristalloberfläche. — Überleitend zum nächsten Abschnitt seien zwei Beispiele von Projektionen der sphärischen Kegelschnitte von Wellennormalenrichtungen gleicher Brechung bei einachsigen Kristallen betrachtet.

1. Kristall optisch einachsig, positiv: $n_\alpha = n_\beta = \omega$, $n_\gamma = \epsilon$. Projektionsebene die x-y-Ebene, das heißt die Basis. Die Gleichung der orthogonalen Projektion der sphärischen Kegelschnitte für Wellennormalenrichtungen gleicher Brechung ergibt sich aus den oben erwähnten Formeln, unter Berücksichtigung der Beziehung $n_\alpha = n_\beta$, zu:

$$x^2 + y^2 = \frac{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}}{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}} = \frac{n_\gamma^2 n^2 - n_\gamma^2 n_\alpha^2}{n_\gamma^2 n^2 - n_\alpha^2 n^2}$$

Die Projektionen sind also Kreise mit um so größerem (der Einheit angenähertem) Radius, je mehr sich $n = \epsilon'$ dem Wert $n_\gamma = \epsilon$ nähert. Die zugehörigen Schwingungsrichtungen projizieren sich als Radien. Für $n = n_\alpha = \omega$ wird $x^2 + y^2 = 0$. Außerdem aber gehört zu jeder Wellennormalenrichtung eine Schwingung mit dem Brechungsindex $n_\alpha = \omega$. Die Schwingungsrichtung steht senkrecht zu der von ϵ' , also tangential

zu den Kreisen. Das ergibt sich beim Grenzübergang vom optisch zweiachsigen Kristall zum optisch einachsigen (siehe nächsten Fall).

2. Kristall optisch zweiachsig, positiv. Projektionsebene senkrecht zur spitzen Bisektrix = $n_\gamma = z$, also wiederum die x - y -Ebene.

Wir schreiben die Formel

$$x^2 \frac{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}} + y^2 \frac{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} = 1 \text{ wie folgt}$$

$$y^2 = x^2 \frac{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}} \cdot \frac{\frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n^2}}{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} + \frac{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}{\frac{1}{n_\gamma^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}$$

oder allgemein $y^2 = x^2 A + B$.

Die reellen Lösungen dieser Gleichung ergeben:

Ellipsen, wenn A negativ ist, im Spezialfalle Kreise, wenn $A = -1$ ist,

Hyperbeln, wenn A positiv ist.

Wählen wir nun n zwischen n_γ und n_β , das heißt $n_\gamma > n > n_\beta$, so muß, wie leicht ersichtlich, der Koeffizient von x^2 negativ werden. Die dazugehörigen Projektionskurven sind Ellipsen, und sie werden in Übereinstimmung mit der vorangegangenen Ableitung zu Kreisen, wenn $n_\alpha = n_\beta$. Denn dann ist $A = -1$.

Wählen wir jedoch n zwischen n_α und n_β , so daß $n_\alpha < n < n_\beta$ ist, so wird A positiv. Die Projektionskurven werden zu Hyperbeln. Nun gehören zu jeder Wellennormalenrichtung zwei Schwingungen mit Brechungsindizes, von denen einer zwischen n_γ und n_β und einer zwischen n_β und n_α liegt. In jedem Punkt des Projektionsbildes schneiden sich also eine Ellipse und eine Hyperbel als Skiodromenfiguren. (Siehe z. B. Fig. 436, Seite 427). Beim Grenzübergang zum optisch einachsigen, positiven Kristall nähert sich n_β dem Wert n_α unbegrenzt. Es wird also auch n schließlich zu n_α . Dann verschwindet B , während A bei jedem einzelnen Grenzübergang positiv bleibt, jedoch einen unbestimmten Wert annimmt. Es resultiert so ein durch den Ursprung gehendes ebenes Strahlenbündel, d. h. zu jedem Punkt der Projektionsfigur gehört eine Welle mit $n_\alpha = \omega$ und einer zu dem entsprechenden Radius senkrecht stehenden Schwingungsrichtung.

Dadurch verstehen wir auch die Skiodromen der Fig. 432a: die außerordentlichen Wellen schwingen radial, sind also bei Verwendung der oben eingeführten Terminologie die orthogonalen Trajektorien des Systems konzentrischer Kreise, dessen Tangenten wiederum als orthogonale Trajektorien des Kreisradienbündels den Schwingungsrichtungen der ordentlichen Wellen entsprechen.

3. Optisch einachsiger, positiver Kristall mit $n_\alpha = n_\beta = \omega$; $n_\gamma = \epsilon$. Projektionsebene = y - z -Ebene, z. B. (100) im tetragonalen System. Die Gleichungen der orthogonalen Projektionen der sphärischen Kegelschnitte für Wellennormalenrichtungen von gleicher Brechung werden nun zu:

$$y^2 \frac{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} + z^2 \frac{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}} = 1$$

$$z^2 = \frac{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}}{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}} = \frac{n_\gamma^2 n_\alpha^2 - n_\alpha^2 n^2}{n_\gamma^2 n^2 - n_\alpha^2 n^2}$$

Die Kurven sind horizontale Linien mit um so größerem Abstand z , je mehr sich n dem Wert $n_\alpha = \omega$ nähert. Für $n = n_\alpha$ wird abermals, in der ersten der obigen zwei Gleichungen, der Koeffizient von y^2 unbestimmt, das heißt (der Grenzübergang vom optisch zweiachsigen zum optisch einachsigen Kristall zeigt dies wieder deutlich), zu jedem x, y gehört auch eine Welle mit der Brechung $n_\alpha = \omega$.

A. Optisch einachsige Kristalle

α) Schnitt senkrecht zur optischen Achse

Die außerordentliche Welle schwingt in den Hauptschnitten, das heißt in Richtung der Durchmesser der Fig. 432a, die ordentliche Welle

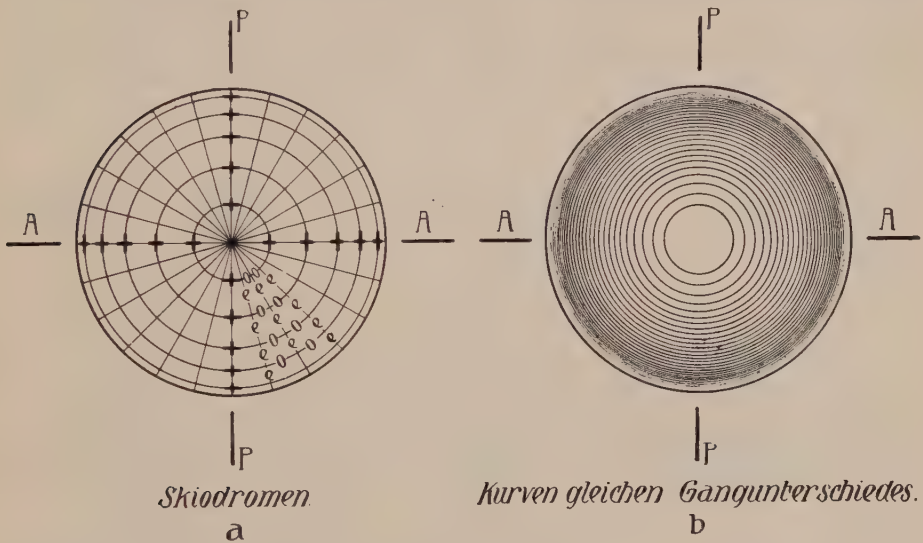


Fig. 432a und b. Achsenbild senkrecht zur optischen Achse eines optisch einachsigen Kristalles. Skiodromen und Kurven gleichen Gangunterschiedes.

Die kräftigen Kreuze in Figur a geben an, wo die Schwingungsrichtungen denen der Nicols parallel sind (Hauptisogyren).

senkrecht dazu, das heißt in Richtung der Tangenten an die Kreise, die wie die Durchmesser in Fig. 432a nur in bestimmten Gradabständen gezeichnet sind. Die Hauptisogyren bilden ein dunkles Kreuz. Gleichen Gangunterschied besitzen die zur optischen Achse gleichgeneigten Strahlen. Die Kurven gleichen Gangunterschiedes sind konzentrische Kreise (Fig. 432b). Je dicker die Platte ist, beziehungsweise je größer die Doppelbrechung des Kristalles ist, um so näher liegen die Kreise beim Mittelpunkt, weil dann der dem Gangunterschied von 1λ entsprechende Kreis bereits bei geringer Neigung zur optischen Achse sich einstellt. Es resultiert ein Interferenzbild von der Art der Fig. 433. In homogenem Licht folgen helle und dunkle Kreise aufeinander. (Größte Intensität, wenn $I' = (2n - 1) \frac{\lambda}{2}$; dunkel, wenn $I' = 2n \frac{\lambda}{2}$). Im weißen Licht



Fig. 433. Achsenbild senkrecht zur optischen Achse eines optisch einachsigen Kristalles.

Kalkspat. Platte senkrecht zur optischen Achse, $\frac{1}{2}$ mm dick, im Na-Licht zwischen gekreuzten Nicols.

(Nach Hauswaldt.)

folgt das gesamte System der Interferenzfarben aufeinander mit zunehmender Ordnung nach außen. Beim Drehen der Platte bleibt das Bild unverändert, da seine Symmetrie Kreissymmetrie ist. Schiebt man irgendein Hilfsblättchen mit bekannter Orientierung in der 45° -Stellung ein, so stimmt ein und dieselbe Schwingungsrichtung des Hilfsblättchens in zwei gegenüberliegenden Quadranten (z. B. den negativen) mit der Schwingungsrichtung der außerordentlichen Welle, in den anderen (z. B. den positiven) Quadranten mit der Schwingungsrichtung der ordentlichen Welle überein.

Liegt im Hilfsblättchen $n_{\alpha'}$ in der Einschlepprichtung, so findet in den negativen Quadranten Addition statt, wenn die außerordentliche Welle

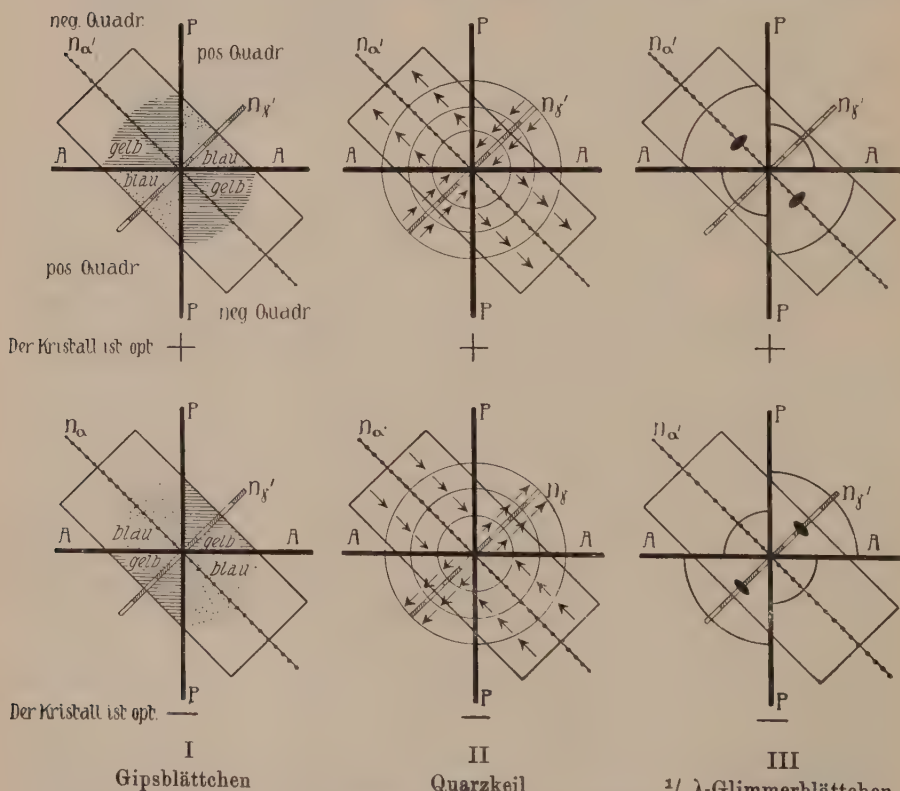


Fig. 434. Bestimmung des optischen Charakters eines optisch einachsigen Kristalles aus dem Interferenzbild.

sich rascher fortpflanzt (negativer Kristall), Subtraktion, wenn der Kristall optisch positiv ist. Ist das Hilfsblättchen ein Gipsblättchen von Rot 1. Ordnung, so tritt in den negativen Quadranten eines negativen Kristalles bei weißem Licht unmittelbar neben dem Zentralpunkt, wo die Doppelbrechung klein ist, Blau auf (Addition), in den positiven Quadranten Gelb (Subtraktion) (Fig. 434 I).

Ist das Hilfsblättchen ein Quarzkeil mit $n_{\alpha'}$ in der Einschiebrichtung, so verengern sich in dieser Richtung die Kreise, wenn der Kristall optisch negativ ist, weil dann Addition zu einer scheinbar dickeren Platte stattfindet. Bei kontinuierlicher Verschiebung des Keiles vom dünneren Ende zum dickeren müssen sich diese Teile der Kreise ebenfalls kontinuierlich verengern. Das Auge gewinnt daher den Eindruck, als ob die Kreissektoren der negativen Quadranten im Zentrum gleichsam versinken, die der positiven aber hervorquellen würden (Fig. 434 II). Ist das Hilfsblättchen ein Glimmerblättchen mit einem Gangunterschied von $\frac{1}{4}\lambda$, so werden da, wo Addition stattfindet, die isochromatischen Kurven um $\frac{1}{4}\lambda$ verengert, in den gegenüberliegenden Quadranten um $\frac{1}{4}\lambda$ erweitert. Gleichzeitig treten in den letzteren Quadranten im Abstände von $\frac{1}{4}\lambda$ dunkle Punkte auf (Fig. 434 III).

3) Schnitt schief zur optischen Achse

Der Ausstichpunkt der optischen Achse liegt exzentrisch und bewegt sich infolgedessen beim Drehen des Tisches um das Zentrum des Gesichtsfeldes. Je nach der Schiefe sind beide Balken oder nur einer bemerkbar. Beim Drehen bleiben sie gerade und verschieben sich par-

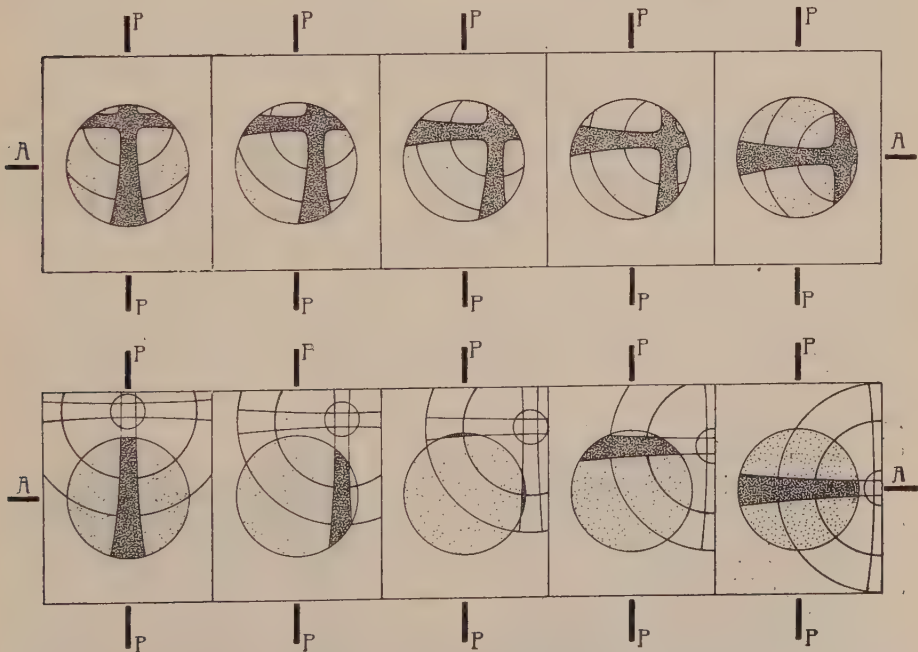


Fig. 435. Zwei Serien von Achsenbildern schief zur optischen Achse eines optisch einachsigen Kristalles bei der Drehung von 0° – 90° . (Nach Iddings.)

Obere Serie = Platte geringerer Schiefe als untere Serie. Das Gesichtsfeld ist hell punktiert, die Hauptisogyren sind dunkel punktiert. A–A = Analysatorschwingung; P–P = Polarisatorschwingung.

allel. Verläuft eine Hauptisogyre durch den Gesichtsfeld-Mittelpunkt, so teilt sie das Gesichtsfeld symmetrisch. (Siehe Fig. 435.)

Ist der Schnitt parallel der optischen Achse, so entsteht ein Interferenzbild, das ähnlich ist dem eines zweiachsigen Kristalles senkrecht zu einer sehr stumpfen Bisektrix, bzw. senkrecht zur optischen Normalen. (Siehe den folgenden Abschnitt.)

B. Optisch zweiachsige Kristalle

a) Schnitt senkrecht zu einer Bisektrix

Verlaufen in der Platte die Hauptschwingungsrichtungen parallel den Nicolschwingungsrichtungen, so spricht man von Normalstellung. Die Fig. 436 a zeigen das Verhalten in der Normalstellung. Die Hauptisogyren bilden wiederum ein dunkles Kreuz. Die Kurven gleichen Gangunterschiedes umgeben bei hinreichendem Gangunterschied die Austrittspunkte der optischen Achsen bei kleinem Achsenwinkel zuerst als geschlossene Kurven, die über die Lemniskate zu *Cassinischen* Linien werden. Es resultiert ein Interferenzbild, wie es Fig. 437 a zeigt. Je größer der Achsenwinkel, um so weiter liegen die Austrittspunkte der Achsen auseinander. Die dunklen Hauptisogyren sind im allgemeinen breiter als bei einachsigen Kristallen und nach außen verwaschen, da hier in relativ großem Umkreis die Auslöschungsrichtungen nahezu parallel denen der Nicols gehen. Dreht man die Kristallplatte, so ändert sich die Lage ihrer Schwingungsrichtungen zu denen der Nicols. In der Diagonalstellung liest man aus Fig. 436 b ab, daß die Hauptisogyren Hyperbeln darstellen mit den Scheitelpunkten in den Achsenaustrittspunkten. Die Verbindungslinie der Scheitelpunkte entspricht stets der Spur der optischen Achsenebene. Darauf senkrecht steht die optische Normale. Beim Drehen öffnet sich somit das Balkenkreuz zu zwei Hyperbeln. Ist der Achsenwinkel klein, so bleiben die Hyperbeln mit ihrer Scheitelregion im Gesichtsfeld. Liegen die Scheitelpunkte außerhalb der Umrahmung des Gesichtsfeldes, so öffnet sich das schwarze Kreuz beim Drehen rasch unter Krümmung zu Hyperbelbalken, die bei weiterem Drehen das Gesichtsfeld verlassen. Man kann somit nach diesem Verhalten entscheiden, ob der Achsenwinkel groß oder klein ist, ob es sich bei ein und demselben Kristall um die stumpfe oder spitze Bisektrix handelt. So lange die Scheitelpunkte im Gesichtsfeld bleiben, läßt sich aus ihrer Entfernung vom Zentralpunkt des Interferenzbildes der Achsenwinkel berechnen, wobei der mittlere Brechungs-exponent n_β sowie die Apertur des Instrumentes (im besonderen die sogenannte *Mallardsche* Konstante, die vorher an bekannten Objekten für das Instrument bestimmt wird) zu berücksichtigen sind (*Becke*). Man verwendet zu dem Zwecke auch besondere, sogenannte Achsenwinkel-

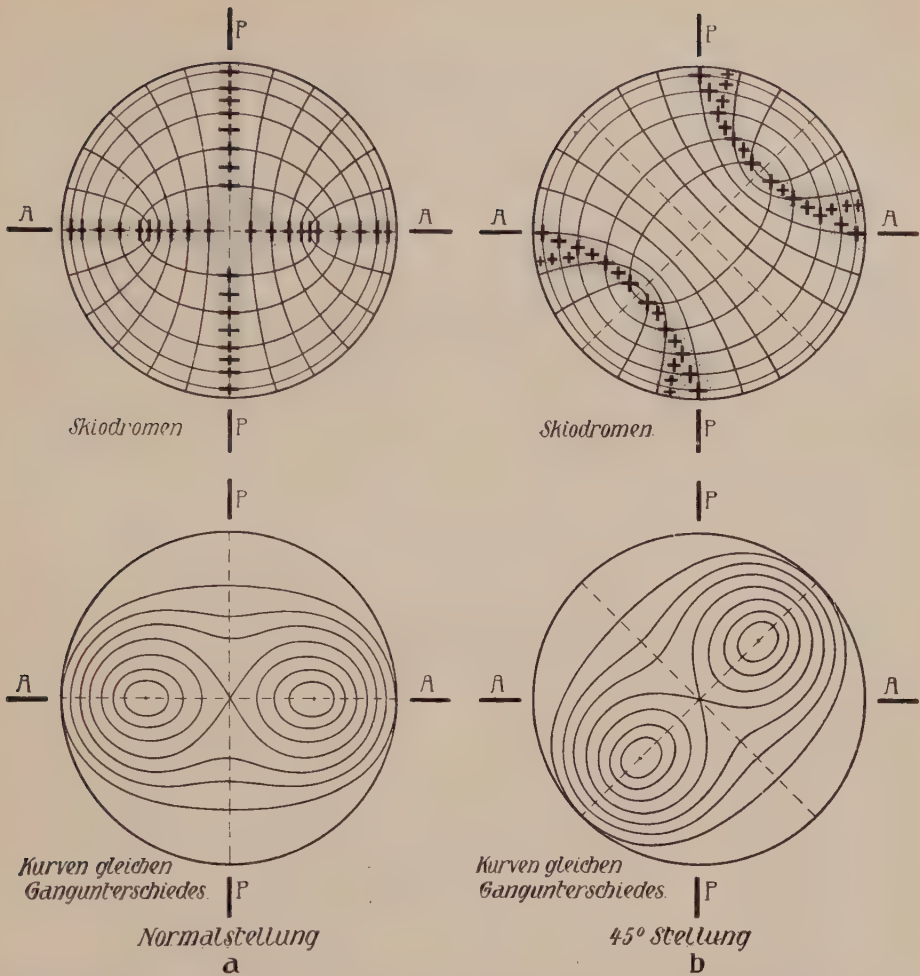


Fig. 436 a und b. Interferenzbild senkrecht zur spitzen Bisektrix eines optisch zweiachsigen Kristalles. Skiodromen und Kurven gleichen Gangunterschiedes. a = Normalstellung, b = 45°-Stellung. Kräftige Kreuze und punktierte Streifen geben an, wo die Schwingungsrichtungen nahezu parallel den Schwingungsrichtungen P—P des Polarisators und A—A des Analysators sind (Hauptisogyren).



Fig. 437 a und b. Interferenzbild senkrecht zur spitzen Bisektrix eines optisch zweiachsigen Kristalles in Normal- und 45°-Stellung. a = Aragonit. Platte senkrecht zur ersten Mittellinie, $\frac{1}{2}$ mm dick, im Na Licht zwischen gekreuzten Nicols; Normalstellung. b = wie a in Diagonalstellung. (Nach Hauswaldt.)

apparate oder allseitig drehbare Objektivtische (*Fedorow*). Die Platte wird in Diagonalstellung in das konoskopische Instrument zwischen gekreuzte Nicols gebracht und so lange gedreht, bis zunächst der eine Achsenausstichpunkt in die Mitte des Okularfadenkreuzes fällt. Dann dreht man in der Ebene der optischen Achsen, bis der zweite Austrittspunkt diese Lage einnimmt. Der Drehwinkel gibt den Achsenwinkel an. Allerdings ist er noch nicht der eigentliche Achsenwinkel, da ja jetzt die aus der Platte schief austretenden Wellen gebrochen werden. Der gemessene Winkel ist (Bezeichnung von *Descloiseaux*) der sogenannte Achsenwinkel in Luft = $2E$ der Fig. 438. Der wirkliche Winkel $2V$

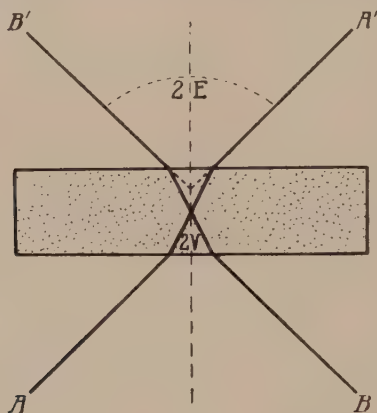


Fig. 438. Austritt der optischen Achsen aus einer Platte eines doppelbrechenden Kristalles.
Beziehung zwischen $2V$ und $2E$.

läßt sich daraus leicht berechnen, wenn man bedenkt (siehe Seite 377), daß die in der Achsenrichtung sich bewegenden Wellennormalen die Geschwindigkeit $\frac{1}{n_\beta}$ besitzen. Es ist $\sin V = \frac{1}{n_\beta} \sin E$.

Eine für die mikroskopische Beobachtung wichtige Größe ist die sogenannte numerische Apertur. $U = n_\beta \sin V$ (*Abbe*, *Wülfing*). Sie entspricht dem $\sin E$, das heißt, sie ist proportional der halben scheinbaren Entfernung der Achsenausstichpunkte. Bei gegebenem Instrumentarium läßt sich berechnen, welche Achsenbilder mit bestimmten numerischen Aperturen noch überblickt werden können. Man kann jedem Linsensystem selbst eine numerische Apertur (proportional dem Radius des Gesichtsfeldes) zuordnen. Mit den gewöhnlichen stärkeren Trockensystemen (Linsen ohne Benützung von sogenannten Immersionsflüssigkeiten) wird im allgemeinen eine Apertur von 0,85 erreicht. Mit besonderen Linsensystemen und Monobromnaphthalin als Immersionsflüssigkeit läßt sich eine Apertur von 1,50 erzwingen. (Es sind das die von *Wülfing* beschrieben, sogenannten Awi-Linsensysteme.)

Für die spitzen Achsenwinkel gelten nun nach *Wülfing* für einige der verbreitetsten gesteinsbildenden Mineralien folgende Aperturen:

Tabelle 34. Achsenwinkelaperturen einiger gesteinsbildender Mineralien senkrecht zur spitzen Bisektrix (nach Wülfing).

Aenigmatit (Natronhornblende)	0,427	Albit (Mittel)	+ ca. 0,964	Zoisit	+ 0,000 bis 0,850
Aktinolith	— 1,048	Oligoklas (Mittel)	— ca. 1,014	Olivin	+ ca. 1,187
Basaltische Hornblende	— 1,096	Andesin (Mittel)	+ ca. 1,079	Andalusit	— 1,097 bis 1,111
Gemeine Hornblende	+ 0,746 bis 1,11	Labradorit (Mittel)	+ ca. 0,959	Anhydrit	+ 0,590
Glaukophan	— 0,679	Bytownit (Mittel)	— ca. 1,070	Aragonit	— 0,263
Enstatit	+ 0,940	Anorthit (Mittel)	— ca. 0,975	Disthen	— 1,130
Bronzit	+ 1,180	Biotite	— 0,000 bis 0,595	Gips	+ 0,738
Hypersthen	— 0,719	Muskowit	— 0,000 bis 0,574	Cordierit	+ 0,572 bis 1,050
Diopsid	+ 0,825	Phlogopit	— 0,000 oder klein	Serpentin	— 0,137 bis 0,749
Gew. Augit	+ 0,852	Klinochlor	+ 0,275 bis 0,720	Serpentinasbest	+ 0,134 bis 0,424
Aegirin (Akmit)	— 0,927	Pennin	+ 0,000 bis 0,501	Staurolith	+ 1,212
Jadeit	+ 0,972	Epidot	— ca. 1,056 bis 1,240	Talk	— 0,055 bis 0,180
Orthoklas	— 0,874 bis 0,979	Klinozoisit	+ ca. 1,106 bis 1,216	Titanit	+ 0,380 bis 0,557
Sanidin	— 0,0 bis 0,691			Topas	+ 0,581 bis 0,907
Mikroklin	0,884 bis 1,019			Wollastonit	— 0,572

Aus diesen Daten ist ersichtlich, ob mit gewöhnlichen Linsensystemen das Achsenbild senkrecht zur 1. (+ oder —) Bisektrix als Ganzes, das heißt bis zu den Achsenausstichpunkten, überblickt werden kann, oder ob Immersionssysteme angewandt werden müssen.

Ist $\frac{1}{n_\beta}$ sehr klein, so umgibt man die Platte mit einer Flüssigkeit von höherem Brechungsindex (N). Dann ist $\sin V = \frac{N}{n_\beta} \sin H$, wo H der scheinbare Achsenwinkel in dieser Flüssigkeit ist.

Mißt man an einem Kristall an zwei Platten sowohl den stumpfen wie den spitzen Achsenwinkel, so erhält man daraus ohne weiteres V nach der Gleichung $\operatorname{tg} V = \frac{\sin H_{\text{spitz}}}{\sin H_{\text{stumpf}}}$. Wir wissen, daß der Achsenwinkel von λ , der Temperatur usw. abhängig ist. Die Untersuchungen müssen daher bei konstanter Temperatur in monochromatischem Licht — also für ein bestimmtes λ — ausgeführt werden. Die Dispersion der optischen Achsen ist bei Anwendung von weißem Licht überall da, wo sie einigermaßen erhebliche Beträge erreicht, auch in der Farbenverteilung der Interferenzbilder erkennbar. Besonders deutlich ist sie in der Diagonalstellung. Es fallen dann die dunklen Hyperbeln für rotes und blaues Licht nicht mehr aufeinander. Die dunkle Hyperbel für blaues Licht erscheint rot, weil für rotes Licht hier nicht Auslöschung

eintritt, die für rotes Licht blau. Ist daher $\varrho > v$, so sind die dunklen Hyperbeln innen rot, außen blau umsäumt. Bei $v > \varrho$ tritt das Umgekehrte ein.

Auch die Dispersion der Mittellinien in monoklinen und triklinen Kristallen ist an der Farbenverteilung in Interferenzbildern bei weißem Licht erkenntlich. Es fallen dann für verschiedenes λ die Interferenzbilder nicht aufeinander. Ist bei der geneigten Dispersion (siehe Seite 379) die optische Achsenebene Symmetrieebene, so muß die Farbenverteilung immerhin noch zu beiden Seiten der Spur der Achsenebene eine symmetrische sein, nicht mehr aber zu beiden Seiten der optischen Normalen (Fig. 397). Ist wie bei der gekreuzten Dispersion (Seite 380) die auf der Platte senkrecht stehende Bisektrix Digyre, so muß die Interferenzfarbenverteilung zentrisch symmetrisch sein. Zu jeder Interferenzfarbe gehört nach Drehung von 180° die gleiche Farbe. Die Platte ist der Symmetrieebene selbst parallel. Ist die Dispersion horizontal, so ist die optische Normale in der Symmetrieebene gelegen. Links wie rechts zu ihr muß spiegelbildliche Farbenverteilung wahrnehmbar sein, nicht aber zu beiden Seiten der Spur der Achsenebene. Triklone Kristalle schließlich zeigen zu den Bisektrizen vollkommen asymmetrische Interferenzfarbenverteilung. Im Gegensatz dazu sind Interferenzbilder rhombischer Kristalle sowohl zur optischen Normalen als auch zur Achsenebene symmetrisch gebaut.

Aus der Betrachtung der Fig. 397 auf Seite 380 folgt außerdem folgende, von *Becke* beobachtete Erscheinung.

Bei gekreuzter, horizontaler und asymmetrischer Dispersion wird in einer bestimmten, von der Normallage abweichenden Lage eine Hyperbel nahezu durch alle Ausstichpunkte der optischen Achse von ϱ bis v gehen können. Sie erscheint dann grau (Graustellung), während sie sonst, wie oben dargetan, farbig umsäumt ist. Man ersieht nun sofort aus Fig. 397, daß bei gekreuzter Dispersion die Graustellung gleichzeitig für beide Hyperbeln eintritt. Bei horizontaler Dispersion bringt eine Drehung im Uhrzeigersinn von der Normallage aus die Graustellung für die eine Achse hervor, die Drehung um den gleichen Betrag im Gegenzeigersinne die Graustellung für die andere Achse. Ist schließlich asymmetrische Dispersion vorhanden, so bringen verschieden große Drehungen die Graustellungen der Hyperbeln zustande. Naturgemäß bedarf es eines nicht zu großen Achsenwinkels und einer relativ erheblichen Dispersion, um diese Graustellungen von den Farbstellungen zu unterscheiden. Es möge noch erwähnt werden, daß für rhombische Kristalle und für monokline Kristalle geneigter Dispersion die Graustellung mit der Normalstellung zusammenfällt. Bezeichnet man den Drehwinkel, der aus der Normalstellung in die Graustellung führt, mit g , und nennt $2g$ den Grauwinkel, so gibt dieser Winkel über die

Dispersion der Achsenebenen Auskunft. Eine Zusammenfassung der qualitativen Erscheinungen der Graustellung bei verschiedener Dispersion vermittelt die Figur 439.

Die Achsenbilder von Platten senkrecht zu einer Bisektrix optisch zweiachsiger Kristalle gestatten ferner zu bestimmen, ob diese Bisektrix n_α oder n_γ entspricht, ob es also eine negative oder positive Bisektrix ist. Die Methode ist wieder die der Addition, beziehungs-

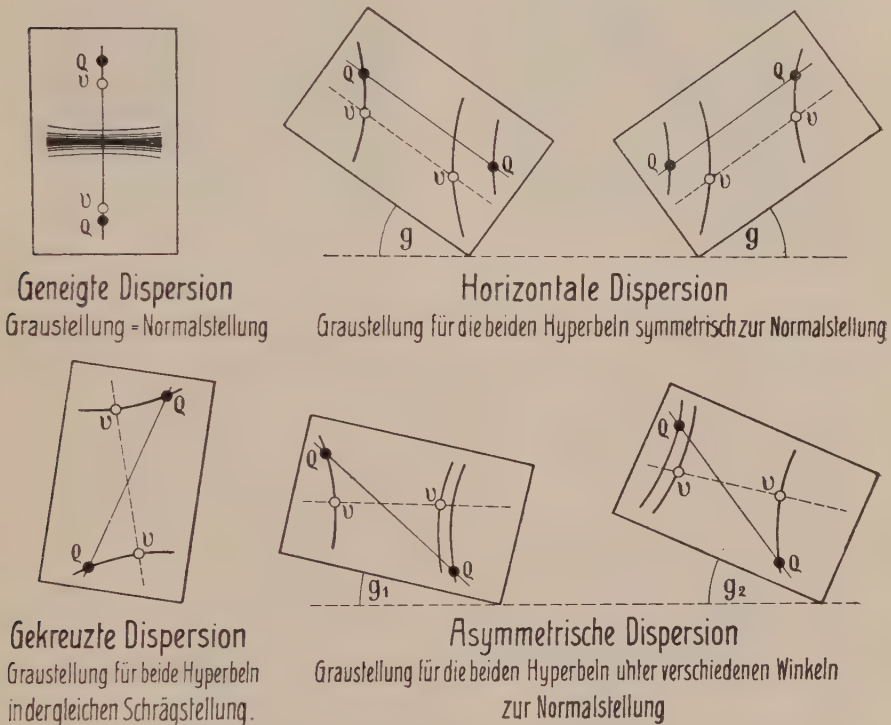


Fig. 439. Graustellung.

weise Subtraktion der Gangunterschiede bei Überschichtung mit einem Hilfsblättchen.

Man stellt das Achsenbild in die Normalstellung, so daß die Achsenebene links-rechts verläuft. In der Diagonalrichtung der negativen Quadranten schiebt man ein Hilfsblättchen von bekannter Orientierung ein. Die Einschiebrichtung entspreche im Hilfsblättchen der rascheren Welle, dem kleineren Brechungsindex. Ist die Platte senkrecht zur positiven Bisektrix geschnitten, so liegt in der Platte außer n_β (optische Normale) noch n_α , ist sie senkrecht zur negativen Bisektrix geschnitten, so liegen darin n_β und n_γ . Es entsprechen in der Skiodromenfigur 436 die Tangenten an die geschlossenen Kurven Schwingungsrichtungen, die der in der Platte liegenden Bisektrix näher liegen, die an die offenen Kurven solchen, die der optischen Normalenrichtung benachbart sind. Die ersteren sind bei Interferenzbildern senkrecht zu einer positiven Bisektrix die Schwingungsrichtungen der rascheren Welle, bei Interferenzbildern senkrecht zu einer negativen

Bisektrix die Schwingungsrichtungen der langsameren Welle. Es ergibt sich daher im ersteren Falle (+ Bisektrix) in den negativen Quadranten Subtraktion, in den positiven Quadranten Addition. Das Umgekehrte findet bei Schnitten senkrecht zur negativen Bisektrix statt. Das Gipsblättchen von Rot 1. Ordnung erzeugt da, wo schwache

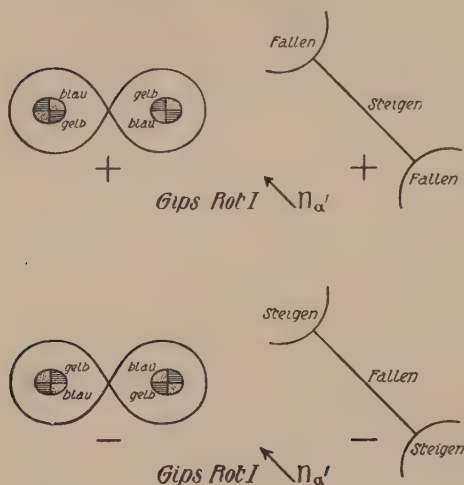


Fig. 440. Bestimmung des Charakters der Mittellinie aus einem Interferenzbild senkrecht zu ihr mittels Gipsblättchen von Rot 1. Ordnung.

sich für positive Kristalle additive Wirkung, die Kreise um die Achsenausstichpunkte verengern sich, wandern nach diesen Punkten hin usw.

Läßt sich jeweils gleichzeitig beurteilen, ob der Achsenwinkel der kleinere oder größere, die Bisektrix also spitz oder stumpf ist, so ergibt sich der optische Charakter des Minerals.

β) Schnitte anderer Lagen

Schnitte senkrecht zur optischen Normalen zeigen ein verwaschenes dunkles Kreuz mit beim Drehen sehr rasch sich öffnenden und verschwindenden Hyperbelastén. (Die Erscheinung wird plausibel, wenn man die Stellung auffaßt als zu einem Achsenwinkel von 180° gehörig.) Schnitte senkrecht zu einer optischen Achse (Fig. 441) zeigen nur die eine nach außen breiter werdende Hauptisogyre. Sie ist gerade gestreckt und der Achsenebene parallel, wenn die Achsenebene einer Nicol-schwingungsrichtung parallel verläuft. In den Zwischenstellungen krümmt sie sich, wobei stets die konvexe Seite der spitzen Mittellinie zugewandt ist. Je kleiner der Achsenwinkel ist, um so größer ist die Krümmung. Der Achsenausstichpunkt ist von hellen und dunklen (homogenes Licht)

¹⁾ Also nicht wie in Fig. 436 b, sondern um 90° zu ihr gedreht, das heißt wie in Fig. 440 rechts.

bezw. farbigen Ringen umgeben. Verläuft die Achsenebene in 45° -Stellung in der Diagonale der negativen Quadranten, und schiebt man das Gipsblättchen mit Rot 1. Ordnung so ein, daß n_α' in derselben Richtung liegt, so fällt bei positiven Kristallen die Interferenzfarbe in dem von

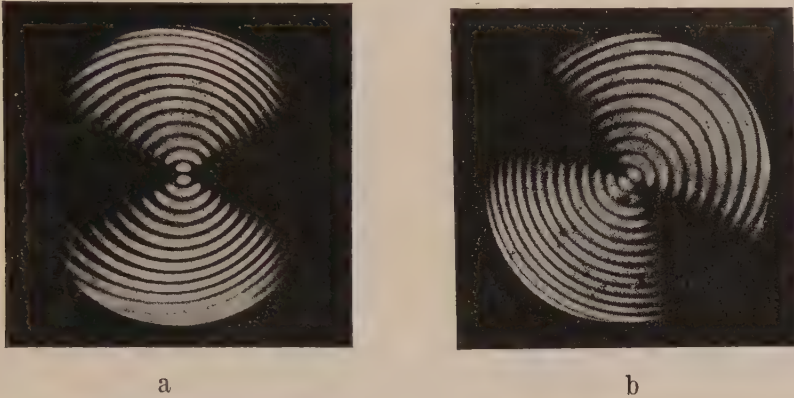


Fig. 441 a und b. Interferenzbild senkrecht zu einer optischen Achse eines optisch zweiachsigen Minerals (Topas).
 Platte senkrecht zu einer optischen Achse im Na-Licht zwischen gekreuzten Nicols;
 a = Normalstellung. b = Diagonalstellung. (Nach Hauswaldt.)

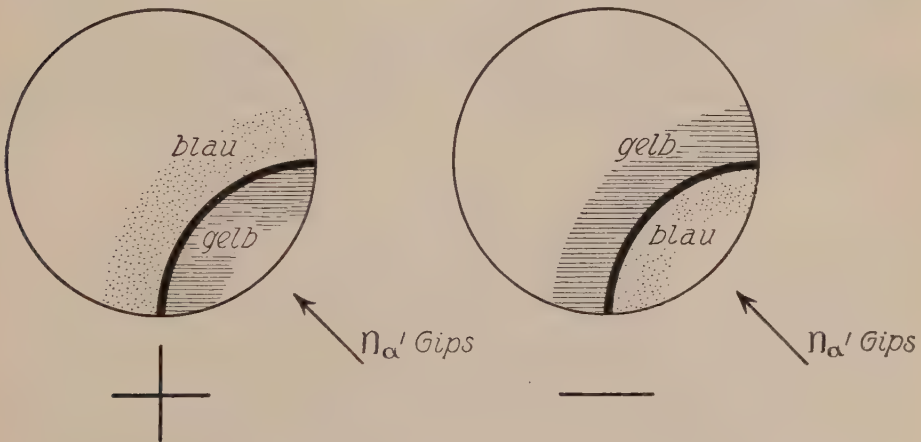


Fig. 442. Schnitt nahezu senkrecht zu einer optischen Achse eines optisch zweiachsigen Kristalles. Die Hauptisogyre ist in 45° -Stellung eine Hyperbel. Bestimmung des optischen Charakters des Minerals mit Gipsblättchen von Rot 1. Ordnung.

der Hyperbel umschlossenen Feld, sie steigt an der konvexen Hyperbel-seite. Negative Kristalle verhalten sich gerade umgekehrt (Fig. 442). Auch in Schnitten schief zu einer Mittellinie, optischen Normalen oder optischen Achse ist oft nur ein dunkler Balken wahrnehmbar. Wenn der Schnitt nicht genau senkrecht zur Achsenebene verläuft, wandert beim

Drehen der Balken nicht wie bei optisch einachsigen Kristallen parallel zu den Nicolhauptschnitten nach außen, sondern unter Krümmung schief. Auch bildet die Hauptisogyre in dem Momente, wo sie durch das Zentrum des Gesichtsfeldes geht, einen Winkel mit den Nicolschwingungsrichtungen.

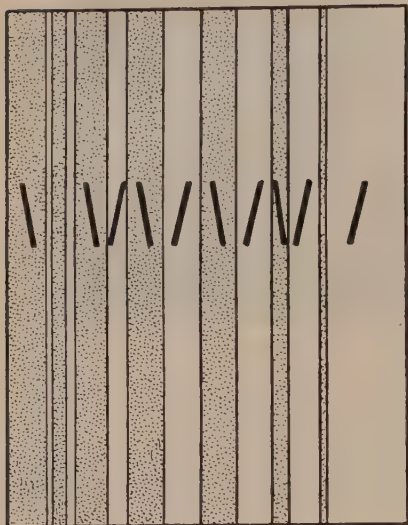


Fig. 443.

Optisches Verhalten bei Zwillingsbildungen.

Schnitt senkrecht auf (010) eines nach dem Albitgesetz polysynthetisch verzwillingten Feldspates.

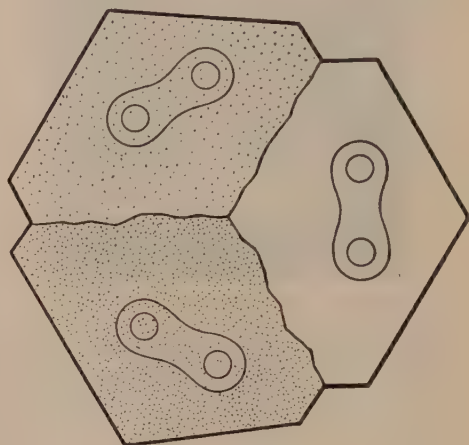


Fig. 444.

Basisschnitt eines Aragonitdrillings nach $\{110\}$.

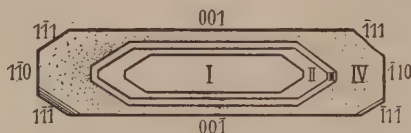


Fig. 445. Planparalleler Schliff durch zonargebauten Vesuviankristall.
(Nach V. M. Goldschmidt.)

Interferenzfarben: I = Intensives Gelb 1. Ordnung.
II = Hellere Gelb 1. Ordnung.
III = Weiß 1. Ordnung.
IV = Grünlichweiß 1. Ordnung.
V = Gelb 1. Ordnung mit Streifen von IV.

Mit Hilfe all dieser Methoden lassen sich Mineralien von nur mikroskopischen Dimensionen optisch diagnostizieren. Man stellt von Gesteinen Dünnschliffe her und bestimmt die Einzelminerale, indem die Kristalle auf Lichtbrechung, Doppelbrechung, Pleochroismus, Indikatrixeigenschaften und deren Beziehungen zur Spaltbarkeit oder äußeren

Form untersucht werden. Dabei lassen sich auch manche Struktureigentümlichkeiten, beispielsweise Zwillingsbildungen, schichtenartiger Aufbau mit Wechsel der optischen Eigenschaften (infolge Wechsel des Chemismus) usw., erkennen.

In Zwillingskristallen stehen die Indikatricen der Einzelindividuen in Zwillingsstellung zueinander. Ist beispielsweise die Verwachsungsfläche zugleich Zwillingssebene, so stehen die Indikatricen spiegelbildlich zu ihr. Schnitte senkrecht auf (010) durch polysynthetisch nach dem Albitgesetz verzwilligte Plagioklaskristalle zeigen dann das Verhalten der Fig. 443. Die Auslöschungsrichtungen stehen spiegelbildlich zur Zwillingsnaht (symmetrische Auslöschung). Sind die Schnitte nicht senkrecht zur Zwillingssebene, so sind die beiden Auslöschungsschiefen ungleich groß.

Fig. 444 zeigt die Orientierung der Achsenbilder auf Flächen (001) eines Drillings von Aragonit nach (110) usw.

In Fig. 445 ist schließlich der Schnitt durch einen schichtenförmig gebauten Vesuviankristall dargestellt, wobei der Wechsel in den optischen Eigenschaften gekennzeichnet und in der Legende erläutert ist.

Es zeigt sich auf diese Weise oft, daß an sich einfach erscheinende Kristalle aus vielen Einzelindividuen zusammengesetzt sind oder inhomogene, zonare Struktur besitzen.

Das optische Verhalten ist weiterhin, wie bereits früher erläutert, von der Temperatur, aber auch vom Druck abhängig. Insbesondere ändert einseitiger Druck, sogenannter Streß, die optischen Eigenschaften. Optisch isotrope Substanzen werden bei Erzeugung derartiger Spannungsverhältnisse doppelbrechend. Wenn optisch einachsige Kristalle in Richtung der optischen Achse gepreßt werden, bleiben sie einachsig unter Änderung der Doppelbrechung. In jeder anderen Richtung gepreßt, werden sie optisch zweiachsig (z. B. Quarz). Optisch zweiachsige Kristalle in Richtung der optischen Hauptachsen gepreßt, behalten z. T. unter Änderung der Doppelbrechung (und natürlich auch immer der Lichtbrechung) die Orientierung der Indikatrix bei. In allen anderen Fällen wird auch die Indikatrixlage verändert.

h) Die optische Aktivität

Untersucht man eine genau senkrecht zur optischen Achse geschnittene planparallele Quarzplatte im homogenen Licht unter gekreuzten Nicols, so nimmt man eine mit den bisherigen Angaben im Widerspruch stehende Erscheinung wahr. Bei der Betrachtung in parallelem Licht sollte normalerweise die Platte dunkel sein. Eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ist jedoch deutlich erkennbar. Im konvergenten Licht zeigen bei Anwendung von weißem Licht die inneren Partien des Interferenzbildes, sofern die Plattendicke nicht allzu gering ist, das dunkle Kreuz nicht mehr. Der gesamte zentrale Teil weist zudem eine mit der Plattendicke veränderliche Interferenzfarbe auf. Es sind nur ganz bestimmt kristallisierende optisch einachsige Substanzen, die sich derart abweichend verhalten. Das Auftreten des beschriebenen Phaenomens ist jedoch ein Beweis, daß die bis jetzt verwendeten theoretischen Grundlagen lediglich in erster Annäherung richtig sind, daß unter Umständen Faktoren zur Geltung kommen können, die bis jetzt vernachlässigt wurden. Dreht

man bei der Untersuchung der Quarzplatte in homogenem Licht den Analysator bei feststehendem Polarisator um einen bestimmten Winkelbetrag, so wird das Gesichtsfeld völlig dunkel. Nach den früheren Erörterungen läßt sich somit die (von *Arago* entdeckte, von *Descloizeaux*, *Marbach*, *Biot*, *Herschel*, *Airy*, *McCullagh*, *Fresnel* und andern eingehend untersuchte) Erscheinung so deuten, als ob beim Durchgang durch den Kristall die Polarisationssebene um diesen Winkelbetrag gedreht worden wäre (Fig. 446) (Rotationspolarisation, Zirkularpolarisation). Man kennt auch Lösungen, denen diese Eigenschaft der Drehung der Polarisationssebene zukommt, und nennt derartige Lösungen, beziehungsweise die darin gelösten Molekeln optisch aktiv. Den Namen hat man auf die Kristalle übertragen.

Man findet nun folgende Gesetze bei Betrachtung von Quarzplatten verschiedener Dicke in Licht von verschiedener Wellenlänge.

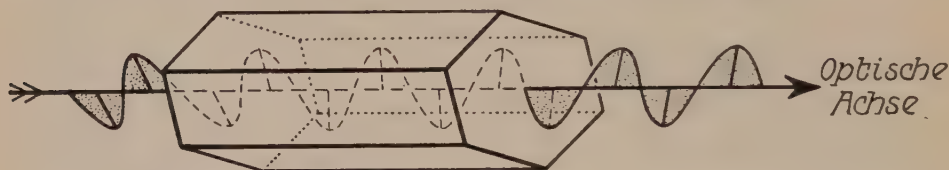


Fig. 446. Drehung der Polarisationsebene des Lichtes beim Durchgang durch eine Quarzsäule. (Nach *Schulz* und *Gleichen*.)

1. Die Größe des Drehwinkels ist proportional der Plattendicke.
2. Die Größe des Drehwinkels ist stark von λ abhängig, sie ist kleiner für rotes Licht als für violettes Licht.
3. Die Polarisationssebene wird entweder nach links oder nach rechts gedreht; bei allen Quarzen mit rechten $+$ -Trapezoederflächen (Rechtsquarzen) ist Rechtsdrehung, bei allen Quarzen mit linken $+$ -Trapezoederflächen (Linksquarzen) ist Linksdrehung vorhanden (Fig. 447). Von Rechtsdrehung spricht man dann, wenn der Analysator im Uhrzeigersinn um einen kleinen Winkel gedreht werden muß, damit Dunkelstellung eintritt, von Linksdrehung, wenn die Drehung im entgegengesetzten Sinne zu erfolgen hat.

Man nennt den Drehwinkel für eine Platte von 1 mm Dicke das spezifische Drehvermögen ρ und findet bei Quarz folgende Abhängigkeit des ρ von λ .

λ	ρ
$6870 \cdot 10^{-8}$ cm	$15,55^\circ$
$5890 \cdot 10^{-8}$ cm	$21,67^\circ$
$5270 \cdot 10^{-8}$ cm	$27,46^\circ$
$4860 \cdot 10^{-8}$ cm	$32,69^\circ$
$3970 \cdot 10^{-8}$ cm	$50,98^\circ$

Darauf lassen sich die Erscheinungen ableiten, die bei Anwendung von parallelem weißen Licht auftreten, sofern die Plattendicke eine mittlere ist. Dreht man den Analysator in der dem Rechts- oder Linksinn der Platte entsprechenden Weise, so wird zuerst für Rot, dann für die andern Lichtarten, schließlich für Blau Dunkelheit eintreten, so daß die übrig bleibende Mischfarbe sich von Grün, Gelb, Blau zum Violett und Rot verändert.

Die Drehung der Polarisationssebene erklärt sich durch die Annahme, daß sich in der betreffenden Richtung zwei entgegengesetzt

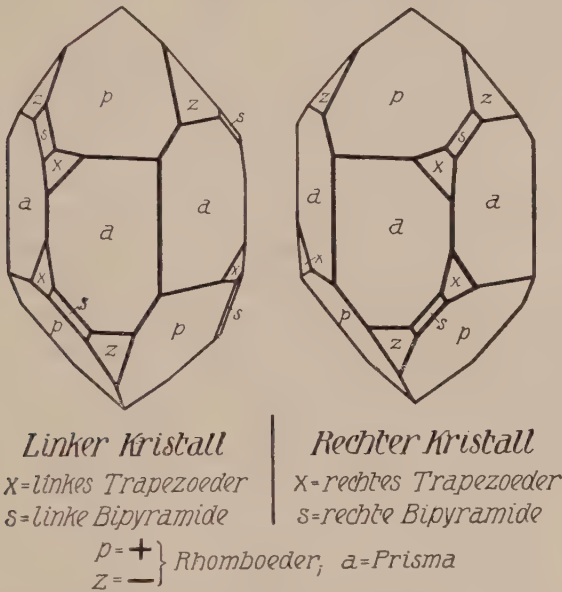


Fig. 447. Links- und Rechtsquarz.

zirkularpolarisierte Wellen (Seite 352) verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen. Quarz ist also in Richtung der optischen Achse nicht im strengen Sinne einfach brechend, sondern zeigt eine, wenn auch geringe Doppelbrechung. Ebenso sind die kubisch kristallisierten Substanzen mit Drehungsvermögen durch diese eigenartige Doppelbrechung ausgezeichnet. Am Quarz wurde sie aufs genaueste untersucht. Man hat folgende Werte gefunden:

φ	n_1	$n_{\omega} = n_{\alpha'}$	Δ_1	n_2	$n_{\varepsilon'} = n_{\gamma'}$	Δ_2
$0^\circ 27',0$	1,5441887	1,5442243	0,04356	1,5442605	1,5442248	0,04357
$1^\circ 54',7$	1925	1,5442243	318	2649	2343	306
$2^\circ 48',4$	1942	1,5442243	301	2766	2459	307
$4^\circ 40',4$	2043	1,5442243	200	3009	2842	147
$5^\circ 4',8$	2088	1,5442243	155	3043	2950	93

Mit φ ist die Neigung der Fortpflanzungsrichtung gegenüber der c-Achse bezeichnet; n_ω und n_ϵ' sind die in der betreffenden Richtung dem Quarz zukommenden Brechungsindizes, wenn vom Drehungsvermögen abgesehen würde; n_1 und n_2 sind die tatsächlich beobachteten Werte. Die Differenzen beider sind unter A_1 und A_2 zusammengestellt.

Den gewöhnlich doppelbrechenden Substanzen gegenüber haben wir also bei den doppelbrechenden aktiven Substanzen eine Änderung sowohl der Doppelbrechung als auch des Schwingungszustandes. Zirkular sind die Schwingungen nur in der Richtung der optischen Achsen, also in Richtung der an und für sich fehlenden Doppelbrechung. In jeder andern Richtung superponieren sich Drehung und Doppelbrechung und verursachen zwei elliptisch polarisierte Wellen ungleicher Geschwindigkeit und entgegengesetzten Drehsinnes. Die Schwingungsellipsen selber sind ähnlich, besitzen aber gekreuzte Hauptachsen. Die längere Hauptachse entspricht immer jener Schwingungsrichtung, die der betreffenden Welle bei fehlendem Drehungsvermögen zukäme. Je geneigter die Fortpflanzungsrichtung gegenüber der optischen Achse ist, um so gestreckter wird die Ellipse. Bei Quarz z. B. verhält sich für Neigungen gegen die c-Achse, welche 15° übersteigen, das in Wirklichkeit elliptisch polarisierte Licht fast genau wie linear polarisiertes Licht. Aus diesem Grunde fehlt im Interferenzbild das dunkle Isogyrenkreuz auch nur in der innersten Partie, während nach außen normale Verhältnisse aufzutreten scheinen.

Die Abhängigkeit der Brechungsindizes von der Richtung ergibt sich allgemein aus der Formel

$$\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_{\alpha'}^2}\right)\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_{\gamma'}^2}\right) = \left(\frac{\varphi \lambda}{\pi n_m^3}\right)^2.$$

$n_{\alpha'}$ und $n_{\gamma'}$ bedeuten, wie früher, die Brechungsindizes der betreffenden Richtung bei fehlendem Drehungsvermögen und berechnen sich nach der auf Seite 372 angegebenen Formel. n_m ist ein mittlerer Brechungsindex der betreffenden Substanz, allgemein setzt man $n_m^3 = n_\alpha \cdot n_\beta \cdot n_\gamma$. λ bezeichnet die Wellenlänge.

Der Gleichung entnimmt man, daß für jede Richtung

$$\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{n_{\alpha'}^2} + \frac{1}{n_{\gamma'}^2}.$$

Nun zeigen die oben für Quarz mitgeteilten Zahlen, daß mit großer Annäherung

$$n_1 + n_2 = n_\omega + n_\epsilon' = n_{\alpha'} + n_{\gamma'},$$

d. h. daß der mittlere Brechungsindex einer beliebigen Richtung sich so verhält, wie wenn die Substanz kein Drehungsvermögen besäße. Mit Rücksicht auf die Kleinheit der A -Werte ergibt sich daraus ohne weiteres die eben gefundene Beziehung zwischen den Wurzeln obiger Gleichung.

ρ , das spezifische Drehungsvermögen, ist bei nicht kubischen Kristallen von der Richtung abhängig. Als einfachster Ansatz läßt sich eine Beziehung zweiten Grades aufstellen von der Form:

$$\rho = \rho_{11} \psi_1^2 + \rho_{22} \psi_2^2 + \rho_{33} \psi_3^2 + 2\rho_{12} \psi_1 \psi_2 + 2\rho_{23} \psi_2 \psi_3 + 2\rho_{31} \psi_3 \psi_1.$$

ψ_1, ψ_2, ψ_3 sind die Richtungskosinus der betreffenden Wellennormalen. Wird der reziproke Wert von V_ρ auf der zugehörigen Richtung abgetragen, so erhält man eine Fläche zweiten Grades, die sogenannte Gyrationfläche. Ihre Spezialisierung auf die 32 Symmetrieklassen führt auf interessante Ergebnisse. Wichtig ist vor allem, daß für Klassen mit Symmetriezentrum das Drehungsvermögen verschwinden muß. Man überzeugt sich nämlich leicht, daß in einem solchen Fall das Drehungsvermögen einer beliebigen Richtung das Vorzeichen scheinbar umkehren muß, wenn die Kristallplatte von der rückwärtigen Seite betrachtet wird, d. h. wenn ψ_1, ψ_2, ψ_3 sämtlich das Vorzeichen umkehren. Da dies im Ausdruck für ρ nur dann der Fall ist, wenn alle ρ_{ik} verschwinden, so wird ρ selber null, d. h. die Substanz hat überhaupt kein Drehungsvermögen. Unter den 21 azentrischen Symmetrieklassen ergibt sich übrigens das Drehungsvermögen noch für die sechs folgenden zu null, nämlich die rhomboedrische, hexagonale, tetragonale und kubische Hemimorphie und die trigonale Paramorphie und Holoedrie. Die weiteren sechs Klassen, Tetartoedrie und Enantiomorphie des rhomboedrischen, hexagonalen, tetragonalen Systems lassen sich voneinander nicht unterscheiden. Ebenso ist, von der Orientierung abgesehen, die Gyrationfläche für die Hemiedrie und Tetartoedrie II. Art des tetragonalen Systems genau dieselbe.

Rein optisch lassen sich somit auf Grund des Drehungsvermögens acht Gruppen unterscheiden.

A. Die Gyrationfläche ist eine beliebige zentrische Fläche 2. Grades.

1. Die Orientierung der Indikatrix ist beliebig. Triklone Hemiedrie. Alle ρ_{ik} sind zu bestimmen.

2. Beide Flächen haben eine Hauptachse gemeinsam. Monokline Hemimorphie. $\rho_{12} = \rho_{23} = 0$.

3. Alle drei Hauptachsen der beiden Flächen fallen zusammen. Rhombische Hemiedrie. $\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{31} = 0$.

B. Die Gyrationfläche ist ebenso wie die Indikatrix eine Rotationsfläche.

4. Rhomboedrische, hexagonale und tetragonale Tetartoedrie und Enantiomorphie. $\rho_{11} = \rho_{22} \neq \rho_{33}; \rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{31} = 0$.

C. Die Gyrationfläche ist eine Kugel.

5. Tetartoedrie und Enantiomorphie des kubischen Systems. $\rho_{11} = \rho_{22} = \rho_{33}; \rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{31} = 0$.

D. Die Gyrationfläche ist ein hyperbolischer Zylinder.

6. Eine Asymptotenebene fällt in eine Symmetrieebene der Indikatrix. Monokline Hemiedrie. $\rho_{11} = \rho_{22} = \rho_{33} = \rho_{13} = 0; \rho_{12} \neq \rho_{23} \neq 0$.

7. Beide Asymptotenebenen fallen in Symmetrieebenen der Indikatrix. Rhombische Hemimorphie. Nur $\rho_{12} \neq 0$.

8. Die Asymptotenebenen schneiden sich in der Rotationsachse der Indikatrix. Hemiedrie und Tetartoedrie II. Art des tetragonalen Systems. $\rho_{11} = -\rho_{22}$; $\rho_{33} = \rho_{23} = \rho_{31} = 0$. ρ_{12} bei geeigneter Achsenwahl = 0.

Bis jetzt hat man mit Sicherheit nur solche Kristalle als optisch aktiv erkannt, denen Spiegelebenen fehlen. In allen diesen Klassen gibt es aber auch Kristalle, die mittels unserer Hilfsmittel keine optische Aktivität erkennen lassen.

Im Falle des Quarzes ist für Na-Licht $\rho_{11} = \rho_{22} = 0,184$, $\rho_{33} = 0,379$. Das Lichtausbreitungsgesetz läßt sich also hier in die Formel fassen:

$$\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_{\omega}^2}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_{\varepsilon}^2}\right) = \left[\frac{0,184 \sin^2 \varphi + 0,379 \cos^2 \varphi}{\pi n_{\omega}^2 n_{\varepsilon}} \lambda \right]^2.$$

Hierin ist

$$n_{\varepsilon} = 1,5533243, n_{\omega} = 1,5442243, \frac{1}{n_{\varepsilon}^2} = \frac{\sin^2 \varphi}{n_{\varepsilon}^2} + \frac{\cos^2 \varphi}{n_{\omega}^2}, \lambda = 589 \cdot 10^{-6}.$$

Die Formel, welche die Elliptizität des Lichtes, d. h. das Verhältnis der kleinen zur großen Achse der Schwingungsellipse als Funktion der Richtung mißt, ist ziemlich kompliziert, vereinfacht sich aber für Fortpflanzungsrichtungen senkrecht zur c-Achse zu

$$E = \frac{\lambda \rho_{11}}{2 \pi (n_{\varepsilon} - n_{\omega})} = 0,0019,$$

d. h. die große Achse ist mehr wie 500mal länger als die kleine Achse.

Übrigens zeigen parallel zur Basis geschliffene Quarzplatten hinreichender Dicke zwischen gekreuzten Nicols im konvergenten Licht Erscheinungen, die sich von denjenigen gewöhnlicher einachsiger Kristalle nicht nur durch das Fehlen des zentralen Teils des dunklen Isogyrenkreuzes unterscheiden, sondern auch dadurch ausgezeichnet sind, daß die jetzt nicht mehr genau kreisförmigen, vielmehr etwas quadratischen Kurven beim Drehen des Analysators enger oder weiter werden. Hierbei ändert sich auch die Farbe des zentralen Teiles. Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn rechts- und linksdrehende Platten übereinander gelegt werden. Es löst sich dann das Interferenzbild zu einem Spiralsystem auf (*Airysche Spiralen*). Der Windungssinn der Spiralen kehrt sich um, wenn rechts- und linksdrehende Platte in ihrer Übereinanderfolge vertauscht werden. Solche Spiralen, links- und rechtsgewunden, auch mannigfach verzerrt, können an Basisplatten von Quarz-zwillingen nach dem Brasilianergesetz im konvergenten Licht zwischen gekreuzten Nicols oft gesehen werden. Dagegen sind Zwillinge nach dem Dauphineer Gesetz optisch in keiner Weise wahrnehmbar.

Auch an zweiachsigen Kristallen wurde das Drehungsvermögen beobachtet. Die augenfälligste Erscheinung besteht darin, daß bei Platten von hinreichender Dicke und senkrecht zu einer optischen Achse der Isogyrenbalken im innersten Ring eventuell in noch weiteren Ringen verschwindet. Zum ersten Male wurde dies von *Biot* wahr-

genommen, fand aber keine weitere Beachtung, so daß eigentlich erst *Pocklington* (1904) zum Entdecker der Zirkularpolarisation bei zweiachsigen Substanzen wurde. Neuerdings hat *Longchambon* eine große Reihe von Messungen gemacht und insbesondere das Verhalten in der Nachbarschaft der optischen Achsen untersucht. Das Gebiet, innerhalb dessen nur das reine Drehungsvermögen in Richtung der optischen Achse zur Geltung kommt, ist nämlich bei gleichem Drehungsvermögen und bei gleicher Doppelbrechung hier viel kleiner als bei den einachsigen Kristallen. Man muß daher mit möglichst parallelen Wellenbündeln operieren. Bei Weinsäure z. B. (Doppelbrechung groß) muß die Parallelität der Wellennormalen bis auf $0,001^\circ$ genau sein, um das Drehungsvermögen mit einer Genauigkeit von einigen Winkelminuten bestimmen zu können. Wird dies übersehen, so ergeben sich viel zu hohe Werte, indem dann das mittlere Drehungsvermögen eines kleinen elliptischen Bezirkes bestimmt würde.

Sind die beiden optischen Achsen kristallographisch nicht gleichwertig, so unterscheidet sich auch das Drehungsvermögen der beiden Richtungen, nicht nur der Größe nach, sondern auch durch den Drehsinn (Zeigersinn $+$, Gegenzeigersinn $-$). Folgende Zusammenstellung (*Longchambon*) orientiert zugleich über die Dispersion des Drehungsvermögens.

Wellenlänge in $\mu\mu$	589	579	546	436
Pb-Formiat . . .	—	$15,6^\circ$	18°	$39,4^\circ$
Sr- " 2 H ₂ O .	—	$0,75^\circ$	1°	2°
Mg-Sulfat 7 H ₂ O .	—	$1,98^\circ$	$2,30^\circ$	$3,18^\circ$
Zn- " " . .	—	$2,41^\circ$	$2,72^\circ$	$4,05^\circ$
Ni- " " . .	—	$6,1^\circ$	$6,31^\circ$	—
Mg-Chromat " . .	—	$5,59^\circ$	$6,74^\circ$	$8,13^\circ$
Hydrazinsulfat . .	—	$2,8^\circ$	$3,05^\circ$	4°
NH ₄ -Oxalat H ₂ O .	—	12°	$13,7^\circ$	20°
Jodsäure	—	$50,5^\circ$	$58,7^\circ$	$74,5^\circ$
Rohrzucker . . . {	$5,1^\circ$	$5,38^\circ$	$6,19^\circ$	$10,1^\circ$
Asparagin	$-1,56^\circ$	$-1,61^\circ$	$-1,80^\circ$	$-3,06^\circ$
NH ₄ -Tartrat . . .	$-5,9^\circ$	$-6,2^\circ$	$-7,2^\circ$	$-9,7^\circ$
NH ₄ -Molybdomalat .	$-8,8^\circ$	$-8,9^\circ$	-10°	-16°
Ba- "	$30,8^\circ$	$32,3^\circ$	$37,2^\circ$	$72,87^\circ$
Benzyliden-Campher	$31,68^\circ$	$33,96^\circ$	$41,5^\circ$	$78,3^\circ$
Anisal-Campher . .	$8,18^\circ$	$8,6^\circ$	10°	$20,2^\circ$
	$-36,2^\circ$	-38°	-44°	-82°

Wenn Molekelarten in Lösungen oder in der Schmelze optisch aktiv sind, so kristallisieren sie im allgemeinen in einer der Klassen, die enantiomorphe Formen zulassen (*L. Pasteur*). Es kann aber der Fall eintreten, daß eine Kristallart optisch aktiv ist, die zugehörige Lösung inaktiv. Ist die optische Aktivität in beiden Aggregatzuständen vorhanden, so ist sie (im festen Zustand mindestens zum Teil) auf den Molekelbau zurückzuführen. *Van't Hoff* und *Le Bel* fanden 1874 gleichzeitig, daß in optisch aktiven Kohlenwasserstoffverbindungen ein sogenanntes asymmetrisches Kohlenstoff-

atom vorkommt, das mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen abgesättigt ist. Asymmetrischer Molekelbau scheint überhaupt Grundbedingung für optische Aktivität in molekular dispersem Zustand zu sein. Zugehörige Kristalle können aber in ganz anderem Maße oder gar in anderem Sinne optisch aktiv sein, so daß dann angenommen werden muß, daß noch ein auf die Kristallstruktur bezüglicher Faktor hinzukommt, der im Einzelmolekül nicht vorhanden ist. Dies ist die notwendige Annahme, wenn nur in kristallisiertem Zustand optische Aktivität auftritt. Nun hat *Reusch* gezeigt, daß ein ganz ähnliches Verhalten, wie es für rotationspolarisierende Kristallarten charakteristisch ist, sich einstellt, wenn dünne Blättchen optisch inaktiver Substanzen in bestimmtem Drehsinn schraubenförmig übereinander geschichtet werden. Schraubenförmige Anordnung der Molekeln oder Atome (Schraubenachsen) kann offenbar den gleichen Effekt erzeugen, es ist dies ja nur die Übertragung des *Reuschs*chen Versuches ins Kleinstdimensionale. Es ist neuerdings *Born* und seinen Schülern gelungen, aus der Gitterstruktur optisch aktiver, kubischer Kristalle (z. B. von NaClO_3 und NaBrO_3) wenigstens der Größenordnung nach das Drehvermögen zu berechnen. Es wird zurückgeführt auf die elektromagnetische Wechselwirkung asymmetrisch angeordneter (oder selbst asymmetrisch gebauter), schwingender Partikelchen. In diesem Zusammenhang möge nochmals der Versuch einer Begründung der gesamten Kristalloptik aus der Struktur durch *Ewald* und *Born* erwähnt werden. Man kann nach *Ewald* die Verlingerung der Lichtgeschwindigkeit im kristallinen Medium verständlich machen durch auftretende Phasensprünge beim Durchgehen durch die Netzebenen. Die Teilchen einer Netzebene schwingen unter dem Einfluß der eintretenden Welle und angeregt von den sekundären Wellen, welche die Teilchen einander zustrahlen, und befinden sich daher in einer Phase, die nicht die der primären Welle zu sein braucht. Bei Wellenlängen, die den Eigenfrequenzen der schwingenden Gebilde nahe liegen, werden die Amplituden und damit auch die Phasensprünge besonders groß. Sowohl die Eigensymmetrie der Teilchen als auch die Symmetrie der Gitter steht mit der Doppelbrechung im Zusammenhang. Die Schwingungsrichtung der Welle hat auch eine bestimmt gerichtete Schwingung der Teilchen zur Folge, und deren Amplitude ist wieder von der Richtung abhängig.

i) Allgemeine optische Eigenschaften der Kristalle

Mit dem Verhalten Licht gegenüber stehen nun auch einige allgemeine Eigenschaften der Mineralien in Verbindung. Ein Teil des Lichtes, das auf den Kristall fällt, wird, wie wir gesehen haben, reflektiert; ein Teil dringt in den Kristall hinein und wird kaum, partiell oder aber total absorbiert. Von der Reflexion hängt der Glanz ab. Die Reflexion ist um so besser, der Glanz um so höher, je glatter und ebener die reflektierende Fläche ist. Deshalb auch der früher erwähnte Zusammenhang mit der Güte der Spaltbarkeit. Ist das Mineral opak, das heißt stark absorbierend, und der Glanz ein hoher, so entsteht (wie bei Metallen und Erzen) der sogenannte Metallglanz.

Bei senkrechter Inzidenz natürlichen Lichtes auf einen isotropen, durchsichtigen Kristall wird folgender Bruchteil der Intensität im reflektierten Licht gefunden:

$$J_r = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} = \frac{n^2 + 1 - 2n}{n^2 + 1 + 2n}$$

Man ersieht daraus den Einfluß der Lichtbrechung auf das Reflexionsvermögen. Bei absorbierenden Medien muß der Absorptionsindex κ mitberücksichtigt werden. Es

geschieht dies, indem man an Stelle des Brechungsindex n rein formal den komplexen Ausdruck $n(1 - \kappa \sqrt{-1})$ einführt, im Resultat aber nur den absoluten Wert betrachtet. κ ergibt sich durch die Abnahme der Amplitude einer Schwingung beim Durchgang durch den Kristall; es ist dann $A = A_0 e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \kappa x}$, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen, x die Wegstrecke bedeutet. Die Formel drückt aus, daß die Amplitude in geometrischer Progression mit x abnimmt.

Man erhält nun bei homogenem Licht für absorbierende, isotrope Kristalle den Ausdruck (senkrechte Inzidenz vorausgesetzt)

$$J_r = \frac{1 + n^2(1 + \kappa^2) - 2n}{1 + n^2(1 + \kappa^2) + 2n}.$$

Die Stärke der Reflexion ist daher, wenn κ wie bei den Metallen groß ist, in erheblichen Maße von diesem κ abhängig. Je größer κ , um so größer auch der Anteil des reflektierten Lichtes. Daher der auffallende Oberflächenglanz der opaken Metalle, den man als Metallglanz bezeichnet. Wie dieses κ mit der Leitfähigkeit im Zusammenhang stehen kann, ist bereits Seite 358 erwähnt. Der Absorptionsindex ist bei metallisch glänzenden Mineralien meist in sehr auffälliger Weise von λ abhängig, genau wie der Brechungsindex. Daraus resultiert eine selektive Absorption und Reflexion, wodurch die besondere, distinkte Reflexionsfarbe der metallisch glänzenden Mineralien zustande kommt.

Tabelle 35. Reflexionsfarben metallisch glänzender Mineralien

kupferrot (Kupfer Cu, Breithauptit NiSb);
 licht kupferrot (Kupfernickel NiAs);
 zwischen kupferrot und bronzegelb (z. T. Bornit $[\text{Fe}_2\text{S}_3]\text{Cu}_6$);
 bronzegelb (Magnetkies $n\text{FeS} \cdot m\text{S}$);
 messinggelb (Kupferkies = Chalkopyrit $[\text{Fe}_2\text{S}_4]\text{Cu}_2$);
 zwischen messinggelb und speisgelb (Millerit NiS);
 speisgelb (Pyrit FeS_2 , mit Stich ins Grünliche: Markasit FeS_2);
 goldgelb (Gold Au);
 tombakbraun (als Anlauffarbe bei Magnetkies);
 eisenschwarz (Polybasit $[\text{SbS}_3]\text{Ag}$, Enargit $[\text{AsS}_3]\text{Cu}_6$, Wolframit $[\text{WO}_4](\text{Fe}, \text{Mn})$;
 Hausmannit $[\text{Mn}_2\text{O}_4]\text{Mn}$, Magnetit $[\text{Fe}_2\text{O}_4]\text{Fe}$, Chromit $[\text{Cr}_2\text{O}_4]\text{Fe}$, Franklinit $[\text{Fe}_2\text{O}_4]\text{Zn}$, Braunit Mn_2O_3 , Rutil z. T. (als Nigrin) TiO_2 , Kassiterit z. T. SnO_2);
 zwischen eisenschwarz und stahlgrau (Graphit C, Pyrolusit MnO_2 , Silberglanz Ag_3S , Hämatit z. T. Fe_2O_3 , Miargyrit $[\text{SbS}_2]\text{Ag}$, Antimonfahlerz $[\text{SbS}_4](\text{Cu}_2, \text{Ag}_2, \text{Fe}, \text{Zn})_4$, Manganit $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ilmenit FeTiO_3);
 zwischen eisenschwarz und bleigrau (Kupferglanz Cu_2S , oft blau angelaufen, Stephanit $[\text{SbS}_4]\text{Ag}_5$);
 stahlgrau (Jamesonit $[\text{SbS}_3]\text{Pb}_2$, Zinckenit $[\text{Sb}_2\text{S}_4]\text{Pb}$, Safflorit $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$);
 rötlich bleigrau (Molybdänglanz MoS_2 , Bleiglanz PbS , Pyrargyrit z. T. $[\text{SbS}_3]\text{Ag}_3$, Rutil z. T. TiO_2);
 bleigrau (Antimonit Sb_2S_3 , oft bunt angelaufen, Clausthalit PbSe , Allemontit AsSb mit Stich ins Zinnweiß, Silberfahlerz, Arsen As mit Stich ins Zinnweiß);
 zinnweiß (Quecksilber Hg, Sylvanit $\text{AuTe}_2 \cdot \text{AgTe}_2$, Tellur Te, Wismutglanz Bi_2S_3 , Altait PbTe , Antimon Sb, Arsen As (z. T.), Speiskobalt CoAs_3 , Chloanthit NiAs_3 , Arsenkies $[\text{AsS}]\text{Fe}$);
 silberweiß (Silber Ag, oft dunkel angelaufen);
 rötlich silberweiß (Wismut Bi, Linneit Co_3S_4 , Glanzkobalt CoAsS).

Die Farben sind so charakteristisch, daß man sie zur Mineralbestimmung benutzen kann. Besonders zweckmäßig erweist sich ein sogenanntes Metallmikroskop zur mikroskopischen Untersuchung polierter Erzanschliffe. Dieses Mikroskop besitzt einen Beleuchtungsapparat, der gestattet, im auffallenden und reflektierten Licht zu mikroskopieren. Es lassen sich dann bei konstanter Lichtquelle sehr feine Unterschiede in den Reflexionsfarben opaker Mineralien feststellen. Ihrer Härte entsprechend verhalten sich die Proben schon beim Anschleifen und Polieren verschieden. Durch Kombination mit Ätzversuchen wird es so möglich, die Struktur der Erzmenge klarzustellen. Besondere Tabellenwerke, wie z. B. das von *Schneiderhöhn*, geben über die charakteristischen Beobachtungen Auskunft.

Sehr lebhafter Glanz an durchsichtigen Mineralien wird Diamantglanz genannt. Glasglanz ist gewöhnlicher Glanz, wie ihn Fensterglas aufweist. Fettglanz an unregelmäßigen Bruchflächen ist oft auch bei mikroskopisch inhomogenen Substanzen (feinste Einschlüsse) wahrnehmbar. Fehlt jeglicher Glanz, so spricht man von matten oder erdigen Mineralien. Sind im Kristall parallel der Grenzfläche Inhomogenitäten, beispielsweise Blätterdurchgänge von Spaltflächen vorhanden, so wird ein Teil des eindringenden Lichtes an diesen Stellen reflektiert. Es interferieren diese Wellen mit den an der Grenzfläche direkt zurückgeworfenen, wobei Interferenzfarben entstehen (Irisieren). Sogenannter Perlmutterglanz ist meist mit Irisieren verbunden. Die Interferenzfarben werden auch an dünnen Schichten wahrgenommen, wobei die an der äußeren Grenzfläche reflektierten Strahlen mit den an der inneren Grenzfläche reflektierten (die ja infolge Durchganges durch den Kristall einen Gangunterschied erhalten haben) zur Interferenz gelangen. Zersetzungshäutchen oder Oxydationshäutchen, die Kristallflächen bedecken, bedingen die auf analoge Weise zustande kommenden Anlauffarben. Auch an Sprüngen treten innere Reflexionen mit Irisierungserscheinungen auf.

Diffuse Reflexionen, die von Einschlüssen, Hohlräumen, Rissen usw. ausgehen, bedingen das Glaukisieren oder Blauschillern und das Labradorisieren, wie es besonders für einige Feldspäte charakteristisch ist. Bei bestimmter Orientierung dieser Inhomogenitäten entstehen Lichtscheine und Lichtfiguren (Asterismus von Sapphir usw.). Feinfaserige Textur hat den Seidenglanz zur Folge (Fasergips, Asbest usw.).

Die nicht metallisch gefärbten Mineralien werden in eigenfarbige, idiochromatische, und durch Pigmente oder Beimengungen gefärbte, allochromatische eingeteilt. Bei total geringer Absorption sind sie durchsichtig, sonst halbdurchsichtig oder bloß kantendurchscheinend. Die Farbe der allochromatischen Mineralien ist oft besonders leicht veränderlich. Erhitzung, Bestrahlung mit Radium- oder Röntgenlicht kann von großem Einfluß sein. Es können dabei chemische Veränderungen im Pigment oder auch nur physikalische Veränderungen (Änderung

der Teilchengröße) vor sich gehen. Die Natur des Pigmentes ist in den seltensten Fällen mit Sicherheit erkannt worden, da schon sehr kleine Beimengungen eine erhebliche Wirkung auf die Absorptionsfähigkeit des Lichtes ausüben können. In einigen Fällen rührt jedoch die Färbung von bereits mikroskopisch wahrnehmbaren Einlagerungen gefärbter Mineralien her (z. B. Rotfärbung der Feldspäte infolge eingelagerter Hämatitblättchen). Im übrigen wird die spektrographische Untersuchung hier wesentliche Aufklärung bieten können. Die idiochromatischen Mineralien (z. B. Schwefel, Rotbleierz, Rhodochrosit, Azurit) sind von Natur aus gefärbt; die Farbe ist hier eine wesentliche Eigenschaft der Kristallart. Mineralien, die Mischungen verschiedenartiger Verbindungen darstellen, zeigen naturgemäß starke Abhängigkeit der Farbe vom Mischungsverhältnis. Manche Färbungen an sich farbloser Substanzen beruhen auf kleiner (isomorpher) Beimengung solcher verwandter, farbiger Substanzen.

In der Mischkristalle bildenden Reihe der Karbonate sind beispielsweise folgende Eigenfarben vorhanden:

$[\text{CO}_3]\text{Mn}$ (Rhodochrosit)	= rosa,
$[\text{CO}_3]\text{Fe}$ (Siderit)	= gelb,
$[\text{CO}_3]\text{Co}$	= rot,
$[\text{CO}_3]\text{Zn}$ (Smithsonit)	= grünlich,
$[\text{CO}_3]\text{Cd}$	= orange,
$[\text{CO}_3]\text{Cu}$	= blau.

Oft ändert sich bei isomorphen Reihen (*Nietzki*) die Farbe mit steigendem Molekulargewicht der ersetzenden Teile von rot nach violett hin.

Farblose Mineralien liefern beim Zerreiben ein weißes Pulver, auch das Pulver der allochromatisch gefärbten Mineralien ist meistens bedeutend heller, ja farblos. Stark idiochromatisch gefärbte Mineralien liefern ein charakteristisch farbiges Pulver. Man nennt diese Farben Strichfarben und erzeugt sie durch Streichen des Minerals auf einer rauhen Porzellanplatte. Die Strichfarben stellen ein wichtiges diagnostisches Hilfsmittel dar. (Strich der Mineralien in der Bestimmungstabelle.) Alle die hier erwähnten Eigenschaften, wozu noch der bereits Seite 7 erwähnte makroskopisch wahrnehmbare Pleochroismus bei optisch anisotropen, idiochromatischen Mineralien kommt, spielen eine große Rolle für die Bewertung der Kristalle als Edelsteine oder Halbedelsteine. Ein guter Edelstein muß außerdem eine relativ hohe Härte besitzen, am besten größer als 7 (Quarz), damit er nicht durch Staub und Sand abgeschliffen wird. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, seien hier einige Edelsteine mit ihren Farbvarietäten und Benennungen zusammengestellt.

Tabelle 36. Edel- und Halbedelsteine

- Diamant (C), an sich farblos, hoher Glanz, hohe Lichtbrechung, Härte 10, kubisch holoedrisch oder hemimorph (farblos, schwach gelblich, grünlich, selten rötlich oder bläulich gefärbt; schwarz = Carbonados).
- Korund (Al_2O_3), an sich farblos, Härte 9, rhomboedrisch holoedrisch (rot = Rubin, blau = Sapphir, grün = orientalischer Smaragd, gelbgrün = orientalischer Chrysolith, gelb = orientalischer Topas, morgenrot = orientalischer Hyazinth, violett = Violetterubin, farblos = Leukosapphir).
- Chrysoberyll ($[\text{Al}_2\text{O}_4]\text{Be}$), Härte $8\frac{1}{2}$, rhombisch holoedrisch (grün, meist mit Stich ins gelbliche = Chrysoberyll, oft mit Lichtschein; dunkelgrasgrün bis smaragdgrün = Alexandrit, oft mit deutlichem Pleochroismus, bei künstlicher Beleuchtung blutrot bis violett).
- Spinell (wechselnde Zusammensetzung $[\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_4]\text{R}^{\text{II}}$, meist durch isomorphe Beimengungen gefärbt), Härte 8, kubisch holoedrisch (rot = Rubinspinell, rosenrot = Balasrubin, violettrot = Almandinspinell, gelbrot = Rubicell oder Essigspinell).
- Topas ($[\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2]\text{Al}_2$), an sich farblos, Härte 8 (gelb, weingelb, safrangelb bis farblos = Topas, lichtblau = sibirischer oder taurischer Topas, dunkler lichtblau = brasilianischer Topas, rosafarben = Rosatopas).
- Beryll ($[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_3\text{Be}_3$), an sich farblos, Härte 8, hexagonal holoedrisch (grün = Smaragd, hellblau bis grünlichblau = Aquamarin, goldgelb = Goldberyll).
- Zirkon (ZrSiO_4), an sich farblos, Härte $7\frac{1}{2}$, tetragonal holoedrisch (rotgelb = Hyazinth).
- Granat (wechselnde Zusammensetzung $[\text{SiO}_4]_3\text{R}_2^{\text{III}}\text{R}_3^{\text{II}}$), meist durch isomorphe Beimengungen gefärbt, Härte $7-7\frac{1}{2}$, kubisch holoedrisch (gelbrot = Hessonit oder Kaneelstein, dunkelrot = Almandin, blutrot = Pyrop, Kaprubin, grün = Demantoid und Uwarowit).
- Turmalin (kompliziertes und variables Al-B-Silikat), teils an sich gefärbt, Härte $7-7\frac{1}{2}$, rhomboedrisch hemimorph (farblos = Achroit, rot = Rubellit, grün = gewöhnlicher Edel-Turmalin, blau = Indigolith, hellbraun = Dravit, stark pleochroitisch).
- Quarz (SiO_2), an sich farblos, Härte 7, rhomboedrisch enantiomorph (farblos = Bergkristall, rauchbraun = Rauchquarz oder Rauchtopas, violett = Amethyst, gelb = Citrin = Goldtopas, in derber Form milchig weiß = Milchquarz, blau mit Einschlüssen = Sapphirquarz, rot durch Eisenoxyde = Eisenkiesel, rot durch Mn-Verbindungen = Rosenquarz, lauchgrün durch Hornblendennadeln = Prasem, grünlichgrau bis braun durch Amianthnadeln = Katzenauge; mit eingelagerten Glimmer- und Hämatitschüppchen = Avanturin).
- Olivin ($[\text{SiO}_4](\text{Mg}, \text{Fe})_2$), Härte $6\frac{1}{2}$, rhombisch holoedrisch (grün = Chrysolith).
- Diopas $[\text{SiO}_4]\text{CuH}_2$, Härte 5, rhomboedrisch paramorph (grün).
- Feldspäte (Alkalifeldspäte und Plagioklase), Härte 5, monoklin und triklin (farbloser durchsichtiger Kalifeldspat, oft etwas irisierend = Adular; mit Lichtschein auf Flächen senkrecht zu (010) = Mondstein; spangrüner Mikroklin = Amazonenstein = Amazonit; Oligoklas mit eingelagerten Hämatitschüppchen = Sonnenstein; labradorisierende (glaukisierende) Plagioklase).

Nach Doelter seien über das Verhalten dieser Farben Temperaturänderungen und Bestrahlungen gegenüber einige Angaben gemacht.

Die Diamantfarben sind hohen Temperaturen gegenüber sehr widerstandsfähig. Durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen wird weißer Diamant bräunlich. Die Smaragd-farbe wird durch Temperaturerhöhung nicht verändert. Auch Radiumstrahlen und ultraviolette Strahlen sind wirkungslos. Aquamarin und Goldberyll werden beim Erhitzen entfärbt. Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen färben Aquamarin mehr bläulich. Topäse verblassen bei Temperatursteigerung, oft tritt beim Erkalten eine Rosa-farbe auf (brasilianische Topäse). Röntgen- und Radiumstrahlen erzeugen bei farblosem Topas gelbliche bis orangefarbene Töne.

Turmaline verändern sich beim Erhitzen (Oxydation) dauernd oder auch bloß vorübergehend. Roter Spinell wird nur vorübergehend verändert. Alle Quarzvarietäten mit färbendem Pigment werden beim Glühen heller, Amethyst und Citrin werden trüb-weiß. Mit Radium bestrahlt, nehmen die entfärbten Quarze rasch die ursprüngliche Farbe wieder an, wobei die ursprünglich blasseren Varietäten oft dunkler gefärbt werden. Rubin wird beim Erhitzen grün, beim Erkalten nimmt er die ursprüngliche Farbe wieder an, blauer Sapphir wird beim Glühen an Luft farblos oder doch heller gefärbt, mit Radium bestrahlt wird er, wenn die Färbung nicht tief ist, gelb. Farblose Zirkone werden oft durch Radiumstrahlen hyazinthfarben, der Temperaturänderung gegenüber verhalten sich Hyazinthe verschieden.

k) Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Lumineszenz im allgemeinen und lichtelektrische Leitfähigkeit

Es ist mehrfach von der Absorption der Lichtenergie gesprochen worden. Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie kann natürlich die absorbierte Energie nur in eine andere umgewandelt worden sein. Man findet nun sehr häufig eine Umwandlung in Wärmestrahlung, das heißt in eine Strahlenart mit größerer Wellenlänge. Umgekehrt kann zugeführte Energie in Form für das Auge nicht mehr sichtbaren Lichtes vom Kristall in erkennbare Lichtenergie umgewandelt werden. Die Gesamtheit der Erscheinung der Transformation irgendwelcher Energiearten in Lichtenergie durch Kristalle wird Lumineszenz genannt. Erfolgt sie durch Bestrahlung, ist sie also bloß eine Veränderung der Wellenlängen, so spricht man von Photolumineszenz. Die Fluoreszenz hält nur so lange an, als die Bestrahlung wirksam ist, die Phosphoreszenz wirkt nach. Manche allochromatisch gefärbte Fluorite (CaF_2), z. B. die von Alston in Cumberland, die im durchgehenden Licht grün, im auffallenden blau erscheinen, sind fluoreszierend (daher der Name Fluoreszenz). Der Fluorit sendet also bei Bestrahlung blaues Licht aus. Besonders die ultravioletten Strahlen sind dabei wirksam. Optisch anisotrope Kristalle mit Fluoreszenzerscheinungen senden teilweise polarisiertes Fluoreszenzlicht aus (*Grailich, Lommel, Maskelyne*). Ziegelrote Fluoreszenz dieser Art erregen manche Calcite, blaue und rotviolette der Beryll. Unter den isotropen fluoreszierenden und phosphoreszierenden Mineralien müssen außer Fluorit noch Sodalith (orangefarben), Nosean, Hauyn genannt werden. Auch Diamant leuchtet im Dunkeln, wenn er vorher bestrahlt wird. Beim Sodalith erregt ferner

ultraviolett auffallendes Licht grünes Licht. Für manche Troostitkristalle $[\text{SiO}_4]\text{Zn}_2$ sind Wellenlängen von $2200\text{--}3400 \cdot 10^{-8}$ cm besonders leicht transformierbar.

Die Erscheinungen der Photolumineszenz werden in Zukunft besonders geeignet sein, die Vorgänge der Dispersion und die der Absorption und Emission des Lichtes in Kristallen klarzustellen. *Lenard*, dem ein Hauptverdienst bei der Durchführung experimenteller Untersuchungen auf diesem Gebiet zukommt, hat beispielsweise bereits sehr frühzeitig an Hand der Ergebnisse Vorstellungen entwickelt, die gut in den Rahmen der *Bohrschen* Theorie vom Atombau hineinpassen. Neuerdings sind in quantitativer Weise eine Reihe von Mineralarten von *Gudden* und *Pohl* untersucht worden.

Nach der *Lenardschen* Vorstellung bringt die Erregung durch das Primärlicht Elektronen in neue Lagen oder neue Bahnen, sie sind nun einer neuen Energiestufe zugeordnet. Darin können sie eine Zeitlang verweilen, um dann gewissermaßen zurückzufallen und bei diesem Quantensprung (siehe Seite 255) Licht (eben das Fluoreszenzbeziehungsweise Phosphoreszenzlicht) zu emittieren. In der Tat läßt sich zeigen, daß rasch ihr Phosphoreszenzlicht abgebende Kristalle während dieses Vorgangs leitend werden, also in Bewegung befindliche Elektronen besitzen. Es scheinen überhaupt alle Kristalle mit genügend hohem Brechungsindex durch Belichtung eine höhere elektrische Leitfähigkeit zu erlangen. Man spricht dann von sogenannter lichtelektrischer Leitfähigkeit. Die an sich sehr komplexe Erscheinung konnte an einigen Kristallarten wie Diamant (C), Zinkblende (ZnS), Zinnober (HgS) von *Gudden* und *Pohl* näher untersucht werden. Der primäre Vorgang, der meistens von Sekundärvorgängen überlagert wird, gehorcht nach diesen Autoren relativ einfachen Gesetzen. Der erzeugte Primärstrom in Ampèren ist proportional der Energie des auffallenden Lichtes, die wir etwa in Grammkalorien ausdrücken können. Andererseits ist er natürlich abhängig von der Spannung, die wir an die beiden Enden des Kristalles anlegen, aber er scheint mit wachsender Spannung (ausgedrückt in Volt) nur bis zu einem gewissen Sättigungswert anzusteigen. Und dieser Sättigungswert seinerseits wird bei um so niedrigeren Spannungen (Feldstärken) erreicht, je höher der Brechungsindex liegt. Die Sättigungsfeldstärke ist für einen anisotropen Kristall eine Funktion der Richtung. Hinsichtlich der Ausbeute, das heißt des Verhaltens der durchfließenden Elektrizitätsmenge zur auffallenden Lichtenergie, ist eine starke Abhängigkeit von der Wellenlänge zu konstatieren. Ein Maximum der lichtelektrischen Leitfähigkeit liegt stets dort, wo starke Eigenabsorption auftritt. Berücksichtigt man nicht die auffallende, sondern die absorbierte Lichtenergie, so scheint auch hier die quantenartige Energieveränderung nachweisbar zu sein. Im übrigen sind Verunreinigungen von großer Bedeutung, so daß die Gewinnung der Konstanten reiner Kristallarten erhebliche Schwierigkeiten darbietet.

Durch Reibung leuchtend (Tribolumineszenz) werden manche Zinkblendes (ZnS), besonders solche von Mexiko.

Ein Aufleuchten beim Kristallisieren (Kristallolumineszenz) ist experimentell mehrfach wahrgenommen worden. Chemische Umsetzungen, beispielsweise Oxydationen, sind besonders für Verwesungs- und Verfaulungsprozesse organischer Substanzen kennzeichnend. Lumineszenz durch Einwirkung von Kathodenstrahlen ist u. a. bei Calcit, Chabasit, Korund, Anglesit, Orthoklas, Turmalin, Topas, Wulfenit, Anatas, Vesuvian, Zirkon, Beryll, Phosgenit, Scheelit, Apatit nachgewiesen worden. Unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen lumineszieren z. B.

Fluorit, Cölestin, Baryt, Strontianit, Apatit, Scheelit, Diamant, Cerussit, Anglesit.

Durch elektrische Entladungen werden Sapphir und Diamant leuchtend. Die sogenannte *Sidotsche* Blende (Wurtzit ZnS) luminesziert bei Radiumbeleuchtung. In fast allen diesen Fällen scheinen die Eigenschaften an sich nicht den Kristallarten zuzukommen, sondern den Beimengungen. Wenigstens ist eine ausgesprochene Abhängigkeit der Intensität vom Fundort der Kristalle erkennbar.

9. Kristallstrukturbestimmungen mit Hilfe der Röntgenstrahlen (Kristalloptik der Röntgenstrahlen)

a) Allgemeine Prinzipien

Gewöhnliches Licht ist eine Strahlungsart mit Wellenlängen von der Größenordnung $1000 \cdot 10^{-8}$ cm. Es sind die Größenverhältnisse in 10^{-8} cm, das heißt in Angström-Einheiten, angegeben worden, weil, wie schon früher bemerkt wurde, die Atomabstände und kleinsten Identitätsabstände in Kristallraumgittern zu 10^{-8} cm zu veranschlagen sind. Wir sehen daraus, daß die Wellenlänge des gewöhnlichen Lichtes als 1000faches dieser Abstände riesenhafte Dimensionen der Feinstruktur der Materie gegenüber besitzt. Es ist daher auch nicht zu erwarten, daß optische Erscheinungen unmittelbar über den strukturellen Bau der Kristalle Aufschluß geben können. Da auf die Wellenlänge des Lichtes viele Hundert Moleküle entfallen, stellt, wie *Ewald* sagt, das beobachtbare Feld nur eine großzügige „Dünung“ dar, die durch Mittelung erhalten wird. Die Theorie der Kristalloptik läßt sich aber so allgemein entwickeln, daß sie auch die Erscheinung umfaßt, welche auftreten müssen, wenn die Wellenlängen nahezu von der Dimension der Atomabstände werden. Dann kommen offenbar Lage und Anordnung der Atome so direkt zur Geltung, daß es möglich sein muß, aus den resultierenden Phaenomenen auf sie zurückzuschließen.

Nun gibt es tatsächlich eine dem gewöhnlichen Licht nahe verwandte Energieart, die als Strahlenenergie Wellenlängen von der Größenordnung 10^{-8} bzw. 10^{-9} cm besitzt, es sind die Röntgenstrahlen oder das Röntgenlicht.

Es war 1895, als *W. C. Röntgen* diese Strahlen entdeckte. Lange blieb es unsicher, ob die Röntgen- oder X-Strahlen Wellennatur besitzen. Da als Beweis dafür immer Interferenz- und Beugungserscheinungen gelten, suchte man künstlich derartige Erscheinungen wachzurufen (*Haga, Wind, Pohl, Barkla* usw.). Die Versuche mußten im großen und ganzen an der Kleinheit der Wellenlänge des Röntgenlichtes scheitern. Beugungsgitter müssen ja selbst kommensurable Dimensionen mit den Wellenlängen besitzen. Da kam *M. Laue* 1912 auf den Gedanken, die Kristallgitter als Beugungsgitter zu verwenden. Die Versuche wurden von *Friedrich* und *Knipping* ausgeführt, sie wiesen Interferenzerscheinungen zweifellos nach und bewiesen so einerseits die Wellennatur des Röntgenlichtes, andererseits die raumgitterartige Struktur der Kristalle. Die

Versuche führten aber viel weiter. Besonders *W. H. und W. L. Bragg* zeigten, wie die Art der Interferenzerscheinungen gestattet, die Struktur der Kristalle zu bestimmen. Eine eingehende Theorie der Kristalloptik der Röntgenstrahlen stammt von *P. P. Ewald* (1918), eine systematische Untersuchung, wie Kristallstrukturen mit Hilfe der Interferenzerscheinungen bestimmt werden können, vom Verfasser (1918/19).

Aus dem Elementarunterricht in Physik ist bekannt, daß Licht, das durch einen sehr feinen Spalt dringt, sich scheinbar nicht mehr nur geradlinig fortpflanzt, daß es gebeugt wird. In einfachster geometrischer Weise läßt sich die Erscheinung so erklären, daß von jedem Teilchen im Spaltgebiet nach allen Richtungen sekundäre Strahlen ausgehen, daß also jedes Teilchen zur Lichtquelle wird. Werden nun die hinter dem Spalt nach allen Seiten sich fortpflanzenden Strahlen auf

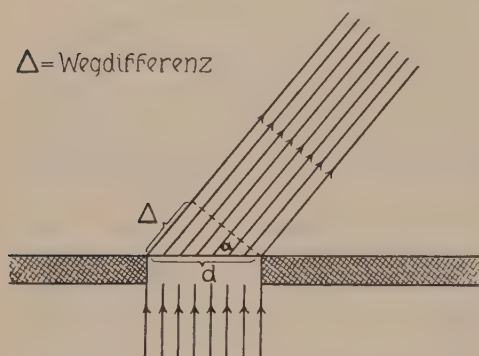


Fig. 448. Gangunterschied von Beugungsstrahlen.

einem Schirm aufgefangen, so gelangen Strahlen zur Interferenz, die der Breite des Spaltbildes und der Neigung zur Aufgebene gemäß verschieden lange Wege zurückgelegt haben (Fig. 448).

Denken wir uns den Schirm genügend weit (theoretisch unendlich weit) von der Spaltöffnung entfernt, so können die in einem Punkt sich treffenden Strahlen als parallel angenommen werden. Zu jeder vom

Zentralpunkt gleichen Entfernung gehören parallele Strahlenbündel gleicher Neigung.

Findet sich zu jedem Strahl ein solcher mit dem Gangunterschied von $\frac{\lambda}{2}$ (und das ist der Fall, wenn der Gangunterschied der Randstrahlen $2n \frac{\lambda}{2}$ ist), so löschen sie sich gegenseitig aus, es herrscht an dem Auffangschirm an dieser Stelle Dunkelheit. Ist der Gangunterschied der Randstrahlen $\frac{(2n+1) \cdot \lambda}{2}$, so vernichten sich nur die äußersten Strahlen im Auftreffpunkt des Bündels, daher herrscht dort eine gewisse Helligkeit. Es entsteht somit auf dem Schirm ein verbreitertes Bild des Spaltes, das aus hellen und dunklen Streifen (monochromatisches Licht vorausgesetzt) besteht (Interferenzfransen). Die Maxima und Minima der Intensität stehen in einfacher Beziehung zur Spaltbreite d , der Wellenlänge λ und dem Neigungswinkel α der gebeugten Strahlen in bezug auf die Primärrichtung des auffallenden Lichtes. Ist

$d \sin \alpha = n\lambda$, wo n eine ganze Zahl ist, so ist ein Intensitätsminimum vorhanden, ist $d \sin \alpha = \frac{(2n+1)}{2} \lambda$, so ist ein Intensitätsmaximum vorhanden (Fig. 448). Bei bekanntem λ läßt sich somit aus α , das heißt der Lage der Interferenzstreifen, die Spaltbreite bestimmen. Die Spaltbreite darf die Dimensionsverhältnisse von λ nicht wesentlich überschreiten. Ist sie zu groß, so führt die Rechnung zu dem Ergebnis, daß alle abgebeugten Strahlen sich durch Interferenz vernichten, also nur die geradlinige Fortpflanzung bemerkbar ist. Handelt es sich um ein ganzes System von Spalten, ein Gitter, so treten, wenn D der Abstand zweier kleinen Spalten ist, Intensitätsmaxima auf für $D \sin \alpha = n\lambda$. Denn jetzt interferieren die Lichtstrahlen miteinander, die um D voneinander getrennt sind, also den Gangunterschied $D \cdot \sin \alpha$ besitzen.

Eine Punktreihe von Massenteilchen (siehe Fig. 449) bietet nun offenbar ähnliche Verhältnisse dar.

Jedes Massenteilchen kann als Lichterreger angesehen werden, und wenn a , die Periode der Punktreihe, mit λ kommensurabel ist, gehen Interferenzstrahlen meßbarer Intensität von der Punktreihe aus. Be-

trachten wir jetzt statt des Winkels α von Figur 448 den Winkel φ_2 , welchen die den abgebeugten Interferenzmaxima entsprechenden Strahlen mit der positiven Richtung der Punktreihe bilden, so wird bei senkrechtem Auffall der Lichtart auf die Gerade die soeben erwähnte Bedingung für Interferenzmaxima zu:

$$a \sin (90 - \varphi_2) = n\lambda \text{ oder } a \cos \varphi_2 = n\lambda.$$

Bildet das einfallende Licht mit der Punktreihe den Winkel φ_1 , so treffen schon diese Strahlen mit einem Gangunterschied auf die einzelnen Massenteilchen, und die allgemeine Formulierung lautet:

$$a (\cos \varphi_2 - \cos \varphi_1) = n\lambda$$

als Bedingung eines sekundären Intensitätsmaximums. Die Gleichung bedeutet, daß in allen Richtungen φ_2 um die Gittergerade, für welche

$$\cos \varphi_2 = \frac{n\lambda + a \cos \varphi_1}{a},$$

ein Intensitätsmaximum abgebeugten Lichtes zu finden sein wird.

Für ein bestimmtes n ergibt das einen Lichtkegel. Man bezeichnet ihn als erster Ordnung, wenn $n = 1$, als zweiter Ordnung, wenn $n = 2$ usw.

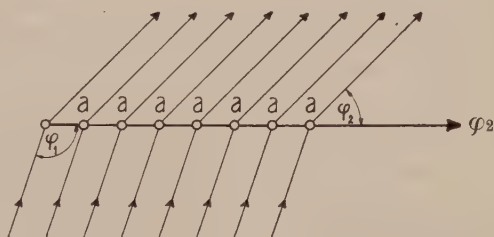


Fig. 449. Gangunterschied der an einer Punktreihe abgebeugten Strahlen.

Ist jetzt statt einer Punktreihe ein dreidimensionales Gitter, also ein Raumgitter, gegeben, dessen drei primitive Translationen (kürzeste Perioden dreier nicht komplanarer Punktreihen) a , b und c heißen, so erhalten wir für jede der drei Punktreihensysteme (die zusammen das ganze Gitter ergeben) derartige Bedingungsgleichungen für die Intensitätsmaxima. Sie lauten:

$$\left. \begin{aligned} a (\cos \varphi_2' - \cos \varphi_1') &= n' \lambda \\ b (\cos \varphi_2'' - \cos \varphi_1'') &= n'' \lambda \\ c (\cos \varphi_2''' - \cos \varphi_1''') &= n''' \lambda \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Lauesche} \\ \text{Gleichungen} \end{array} \quad \text{I}$$

Darin sind φ_2' , φ_2'' , φ_2''' die Winkel der abgebeugten Strahlen mit den positiv gerichteten Punktreihen der Perioden a , b , c , oder, wie wir bei primitivem Elementarparallelepiped sagen können, den Achsen a , b , c . φ_1' , φ_1'' , φ_1''' sind die entsprechenden Winkel für den einfallenden Strahl.

$\cos \varphi_2'$, $\cos \varphi_2''$, $\cos \varphi_2'''$ können somit als Richtungskosinus der abgebeugten Strahlen mit a , b , c gedeutet werden und ebenso $\cos \varphi_1'$, $\cos \varphi_1''$, $\cos \varphi_1'''$ als entsprechende Richtungskosinus des einfallenden Strahles. n' , n'' , n''' sind für Interferenzmaxima wieder ganze Zahlen. Wir erhalten somit für das Raumgitter drei Systeme von Lichtkegeln, die den Intensitätsmaxima entsprechen. Ein Intensitätsmaximum für die durch das Raumgitter erzeugte Interferenz wird indessen nur in den Richtungen zu finden sein, wo sich Lichtkegel der drei Systeme schneiden.

Für diese Richtungen müssen alle drei Bedingungsgleichungen gleichzeitig erfüllt sein, das heißt:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Richtungs-} \\ \text{kosinus} \\ \text{einer} \\ \text{Richtung} \end{array} \right\} \begin{cases} \cos \varphi_2' = \frac{n' \lambda + a \cos \varphi_1'}{a} = \frac{n' \lambda}{a} + \cos \varphi_1' \\ \cos \varphi_2'' = \frac{n'' \lambda + b \cos \varphi_1''}{b} = \frac{n'' \lambda}{b} + \cos \varphi_1'' \\ \cos \varphi_2''' = \frac{n''' \lambda + c \cos \varphi_1'''}{c} = \frac{n''' \lambda}{c} + \cos \varphi_1''' \end{cases} \quad \text{II}$$

Man sieht sofort, daß für gegebene n - und λ -Werte ein solches totales Intensitätsmaximum nur für bestimmte φ_1' -, φ_1'' -, φ_1''' -Werte auftritt. Ist λ variabel, so gibt es zu gewissen Tripeln n' , n'' , n''' zugehörige φ_1' -, φ_1'' -, φ_1''' -Werte, die Richtungen der Intensitätsmaxima mit φ_2' , φ_2'' , φ_2''' festlegen und einem bestimmten λ -Wert zugeordnet sind. Da in den Formeln a , b , c (die Punktabstände in Richtung der a -, b -, c -Achsen) auftreten, lassen sich diese bei Kenntnis von n' , n'' , n''' , φ_1' , φ_1'' , φ_1''' und φ_2' , φ_2'' , φ_2''' ausrechnen. Das Studium der Beugungserscheinungen, im besonderen der Richtungen der Intensitätsmaxima, gestattet somit die Bestimmung von Strukturgrößen. Allerdings kommt in den Formeln noch das Wertetripel n' n'' n''' ganzer Zahlen vor, über das wir zunächst nichts weiteres aussagen können. Es war daher von

großer Bedeutung, als *Bragg* zeigte, daß eine einfache geometrische Veranschaulichung alles Wesentliche der Interferenzerscheinungen zum Ausdruck bringt.

Wie sie sich direkt aus den Formeln II ableitet, soll im nachstehenden dargetan werden. Diese Formeln lassen sich nämlich leicht vektoriell deuten. $\cos \varphi_1'$, $\cos \varphi_1''$, $\cos \varphi_1'''$ können wir als die Projektionen eines Vektors von der Länge 1 (Einheitsvektors) und der Richtung des einfallenden Lichtes ansehen, ebenso $\cos \varphi_2'$, $\cos \varphi_2''$, $\cos \varphi_2'''$ als entsprechende Projektionen des Einheitsvektors in Richtung des abgelenkten Lichtes. Dann müssen sich aber die Additionsglieder $\frac{n'\lambda}{a}$, $\frac{n''\lambda}{b}$, $\frac{n'''\lambda}{c}$ ebenfalls als entsprechende Projektionen eines Vektors deuten lassen. (Die Addition oder Subtraktion zweier Vektoren ergibt wieder einen Vektor, siehe Seite 19.) Nennen wir $\cos \psi'$, $\cos \psi''$, $\cos \psi'''$ die Richtungskosinus dieses Vektors, so müssen die variablen Teile, d. h. $\frac{n'}{a}$, $\frac{n''}{b}$, $\frac{n'''}{c}$ diesen Kosinuswerten proportional gehen.

Nun können n' , n'' , n''' , die irgend drei ganze Zahlen darstellen, noch einen gemeinsamen ganzzahligen Teiler haben. Nehmen wir der Konvenienz halber auch diesen eventuellen gemeinsamen Faktor n heraus, indem wir setzen:

$$n' = nh \quad n'' = nk \quad n''' = nl,$$

wo nun h , k , l teilerfremde, ganze Zahlen sind, so können wir schreiben:

$$\cos \psi' = \frac{dh}{a}, \quad \cos \psi'' = \frac{dk}{b}, \quad \cos \psi''' = \frac{dl}{c}.$$

Darin ist d ein unbekannter Proportionalitätsfaktor. Die Additionsglieder selber sind Produkte aus der Länge des Vektors, multipliziert mit einem Richtungskosinus. Somit ist die Vektorlänge $= \frac{n\lambda}{d}$.

Nun sind aber nach Seite 81 $\frac{dh}{a}$, $\frac{dk}{b}$, $\frac{dl}{c}$ nichts anderes als die Richtungskosinus einer auf a , b , c bezogenen Ebene (hkl), wobei d die Länge der Normalen vom Nullpunkt bis zum Schnittpunkt mit der Ebene (hkl) ist. Und zwar handelt es sich um die Ebene, deren Achsenabschnitte, in a , b , c gemessen, $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$, $\frac{1}{l}$ sind, deren Gleichung¹⁾ somit lautet $Xh + Yk + Zl = 1$. Das ist die zur Ebene $Xh + Yk + Zl = 0$ (d. h. der durch den Nullpunkt gelegten Ebene) nächstgelegene identische Ebene. d entspricht somit dem Schichtabstand R zweier identischer Ebenen (hkl) bei einfachem Gitter ($d = R$). Unsere Gleichungen II setzen somit drei Vektoren in einfache Beziehungen zueinander.

Vektor \vec{s}_1 in Richtung d. Interferenz- strahles mit $\cos \varphi_2'$, $\cos \varphi_2''$, $\cos \varphi_2'''$ als Richtungskosinus u. 1 als Länge	=	Vektor \vec{s}_2 in Richtung der Flächen- normalen zu (hkl) mit $\cos \psi'$, $\cos \psi''$, $\cos \psi'''$ als Richtungskosinus u. $\frac{n\lambda}{R}$ als Länge	+	Vektor \vec{s}_3 in Richtung des einfallen- den Strahles mit $\cos \varphi_1'$, $\cos \varphi_1''$, $\cos \varphi_1'''$ als Richtungskosinus u. 1 als Länge
---	---	---	---	--

¹⁾ X , Y , Z respektive gemessen durch a , b , c .

Die Konstruktion ergibt die Figur 450 mit dem gleichschenkligen Dreieck $\hat{s}_1, \hat{s}_3, \hat{s}_2$. Ziehen wir die gestrichelten Hilfslinien, von denen OP parallel zum Vektor \hat{s}_2 (der Flächennormalen) ist, so wird sofort ersichtlich, daß die (hkl) bestimmende Flächennormale den Winkel zwischen einfallendem Strahl und Interferenzstrahl halbiert. Das bedeutet: Wir können uns den durch nh, nk, nl (d. h. n', n'', n''') charakterisierten Interferenzstrahl zustande gekommen denken als Reflexion des einfallenden Strahles an der Ebene (hkl). Nun ist in der Figur 450 $OP = \frac{1}{2} \frac{n\lambda}{R}$. OP ist aber andererseits dadurch gegeben, daß $\cos \varepsilon = \frac{OP}{1}$ ist.

Wir erhalten somit:

$$\cos \varepsilon = \frac{n\lambda}{2R} \text{ oder}$$

$$2R \cos \varepsilon = n\lambda.$$

Die von einem einfachen Rauggitter ausgehenden Interferenzstrahlen sind somit als Reflexionen an den Massenebenenserien (hkl) deutbar, derart, daß dann und nur dann ein Interferenzmaximum entsteht, wenn der doppelte Schichtabstand (die doppelte Röntgenperiode R) zweier identischer Massenebenen multipliziert mit dem Kosinus des Einfallswinkels einer ganzen Zahl von λ entspricht. Ist für ein bestimmtes (hkl) der Wert $n = 1$, so dürfen wir in Analogie zu der Bezeichnung auf Seite 451 von einer Reflexion erster Ordnung sprechen, ist $n = 2$, von einer Reflexion zweiter Ordnung usw. Diese Deutung der durch Röntgenlicht an

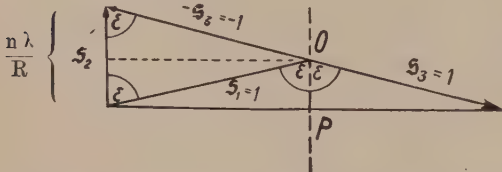


Fig. 450. Einfallender und gebeugter Strahl sind symmetrisch zur Flächennormale. Die Beugung läßt sich als Spiegelung deuten.

Rauggittern erzeugten Interferenzen ist für die Strukturbestimmung von so großem Vorteil, daß es zweckmäßig sein wird, wenn wir sie noch durch eine direkte Betrachtung im Sinne von *Bragg* verständlich machen. Dabei wollen wir die Formel so ableiten, daß statt des Einfallswinkels (Winkel des einfallenden Strahls zum Einfallslot) der Glanzwinkel $\delta = 90 - \varepsilon$ (Winkel, den einfallender und reflektierter Strahl mit der Fläche (hkl) bilden) benutzt wird. Die Formel muß dann lauten:

$$2R \sin \delta = n\lambda.$$

Wir gehen von der Seite 88 näher erörterten Tatsache aus, daß sich senkrecht zu den Flächennormalen eines Gitters identische Massenebenen in gewissen Abständen (Schichtabstand) wiederholen. Da Röntgenlicht Wellenlängen von der Größenordnung der Massenteilchenabstände hat, dürfen wir vermuten, daß ein Teil des eindringenden Röntgenlichtes (ohne gebrochen zu werden) von den einzelnen Massenebenen sukzessive reflektiert wird. Diese wirken somit als partielle Spiegel, und die parallele Aufeinanderfolge solcher spiegelnden Flächen führt, wie bei der Reflexion gewöhnlichen Lichtes an dünnen Schichten (siehe Seite 444), zu Interferenzerscheinungen.

Es seien in Fig. 451 E_1E_1 , E_2E_2 , E_3E_3 drei gleichbelastete Massenebenen eines Kristalles, auf den Röntgenstrahlen unter dem Neigungswinkel δ fallen. Der in A an Ebene E_1E_1 reflektierte Strahl interferiert mit dem von B an Ebene E_2E_2 reflektierten Strahl. Wenn

dieser in A ankommt, besitzt er eine Phasendifferenz, die, wenn keine Änderung in der Geschwindigkeit erfolgt ist, lediglich von der Wegdifferenz abhängt. Diese Wegdifferenz wird durch die Differenz $BA - BN$ gemessen (wobei $AN \perp MD$). Da $BA = BD$ ist, ist die Wegdifferenz $= ND = 2R \sin \delta$, wobei R die Periode der Wiederholung der gleichbelasteten Ebenen darstellt. Ist nun, von dieser Auffassung ausgehend, $2R \sin \delta = n\lambda$ (n irgendeine ganze Zahl), so muß maximale Intensität der interferierenden Reflexionswellen entstehen (Interferenzmaximum). Lassen wir daher ein Bündel von parallelem Röntgenlicht bestimmter Wellenlänge auf einen Kristall unter verschiedenen Winkeln zu einer stark belasteten Massenebenenserie auffallen, und

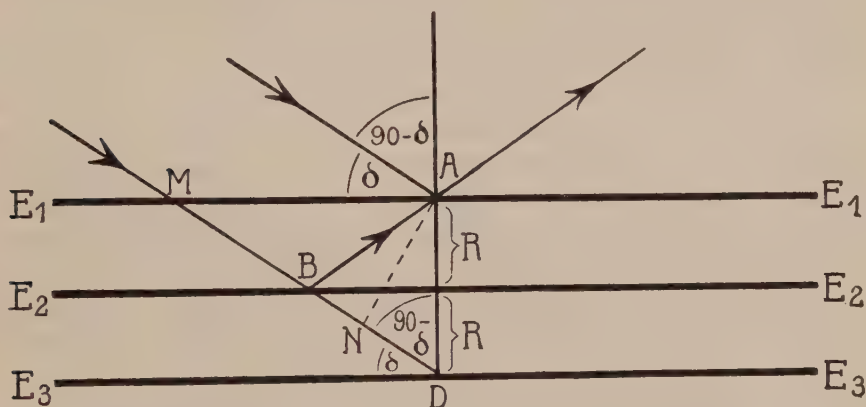


Fig. 451. Braggsche Erläuterung der Entstehung der Interferenz beim Durchgang von Röntgenlicht durch einen Kristall. E_1, E_2, E_3 = gleichbelastete Massenebenen.

untersuchen wir die Intensitätsverhältnisse der gebeugten Strahlen, so ergeben die Intensitätsmaxima nach der oben hingeschriebenen Gleichung die Massenebenenabstände R , die sogenannten Röntgenperioden. Eine wichtige Strukturgröße ist bestimmbar.

Voraussetzung zu derartigen Bestimmungen ist naturgemäß, daß im Kristall λ nicht geändert wird. Das gilt wohl nur für einen Teil, aber gerade für den die Interferenz verursachenden Teil des zerstreuten Lichtes.

Die durch Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallgittern entstandenen Intensitätsmaxima sind verschieden intensiv. Wir müssen daher versuchen ein Bild zu erlangen, wovon die Intensität abhängig ist.

Zunächst ist sie naturgemäß von der Intensität des einfallenden Röntgenlichtes abhängig, von der Intensität des sogenannten Primärstrahles. Aber interferenzfähig ist von dem aus dem Primärlicht hervorgegangenen Sekundärlicht nur ein Teil. Lassen wir indessen Röntgenlicht einer bestimmten Wellenlänge wirken, so spielt diese primäre

Intensität für die relativen Intensitäten der Interferenzmaxima natürlich keine Rolle. Wird „weißes“ Röntgenlicht verwendet, das heißt Röntgenlicht eines gewissen Spektralbereiches, wie es normalerweise von einer Röntgenröhre geliefert wird, so müssen wir die spektrale Intensitätsverteilung des Ursprungslichtes kennen. Im allgemeinen besitzt ein solches Spektrum nach größerem λ hin einen steilen Intensitätsabfall. Für mittlere Wellenlängen erreicht die Intensität ein Maximum. Das kleinste λ ist von der Spannung abhängig, mit der die Röntgenröhre betrieben wird, hat also einen ziemlich genau angebbaren Wert.

Wird die Spannung V in Kilovolt ausgedrückt, so ist $\lambda_{\min} = \frac{12,34}{V}$.

Röntgenlicht nur einer Wellenlänge oder doch nur weniger zusammengehöriger Wellenlängen läßt sich mit Hilfe bestimmt gebauter Röhren erzielen. Charakteristisch für die Wellenlänge ist dann das Material der Antikathode, so daß man von Cu-Strahlung, Pd-Strahlung usw. spricht.

Die Intensität der Beugungsstrahlen ist zweitens von der Temperaturbewegung der Atome abhängig. *P. Debye* hat diesen Einfluß untersucht und gefunden, daß naturnotwendig bei starker Bewegung der Teilchen eine Schwächung der Intensität eintritt. Die Maxima werden schwächer, die spezifische Raumgitterwirkung tritt zurück, da ja nur die Ruhelagen der Teilchen in Gittern angeordnet sind. Auch dieser Faktor spielt für die relative Intensitätsverteilung eine geringe Rolle.

Indessen ist es ein dritter Faktor, der sogenannte „*Lorentzfaktor*“, der wesentlich die Intensitätsunterschiede der abgelenkten Strahlen zur Folge hat. Er gibt über das Ansprechungsvermögen Auskunft und zeigt, daß in einem einfachen Gitter (aus nur einer Atomart, die ein Raumgitter bildet), die Intensität des einer Ebenenserie beigeordneten Strahles proportional dem Quadrat der Belastung (siehe Seite 89) der Ebenen und umgekehrt proportional dem Quadrat der Ordnungszahl n sein soll. Dabei sind die Atome als Kugeln gedacht, und die für die Belastung in Frage kommende „Masse“ wird nicht als Atomgewicht, sondern als Zahl der äußeren Elektronen berücksichtigt. In Wirklichkeit käme, wegen des lockeren Baues der Atome, noch ein atomarer Streuungsfaktor in Rechnung, der so beschaffen ist, daß durch genauere Intensitätsbetrachtungen (insbesondere hinsichtlich der Abhängigkeit der Zerstreung vom Auffallwinkel) gewisse Aussagen über den Atombau gemacht werden können (*Debye, Scherrer, Bragg* usw.).

Nun folgen aber im allgemeinen in einem Kristall nicht nur in gleichen Abständen gleichbelastete Massenebenen aufeinander, sondern es wiederholen sich periodisch ganze Ebenenserien, innerhalb derer verschiedene Abstände oder verschiedene Belastungen oder beide zusammen sich vorfinden. Betrachtet man beispielsweise die Struktur von Zinkblende

(Seite 96 u. 317), so wird man leicht erkennen, daß parallel (100) Ebenen von Zn-Atomen mit Ebenen von S-Atomen regelmäßig abwechseln.

Die Formeln für die Abhängigkeit von λ und δ bei maximaler Interferenzintensität beziehen sich naturgemäß auch in diesem Fall auf die Periode R der gleichen Belastungsfolge. Es findet aber auch dann an den Zwischenebenen Reflexion statt, und der Gangunterschied dieser Strahlen gegenüber den anderen ist durch den Abstand der zugehörigen

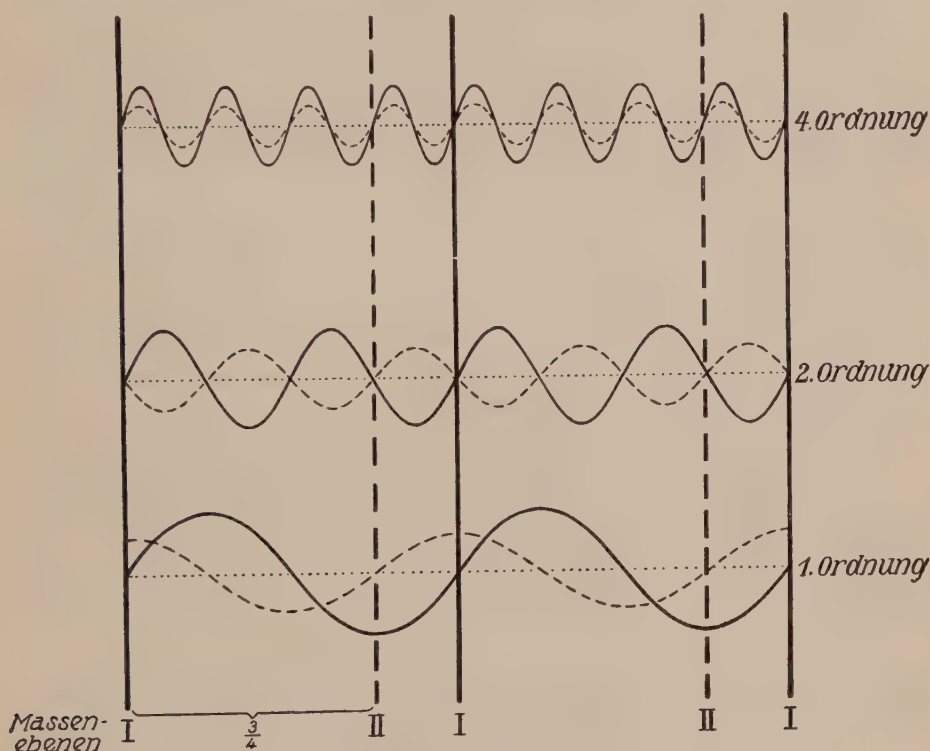


Fig. 452. Interferenz bei Reflexionen an Zwischenebenen.

Ebenen von den Hauptebenen bestimmt. Finden sich beispielsweise auf $\frac{3}{4}$ des Abstandes zweier stark belasteter Massenebenen schwächer belastete Zwischenebenen (Fig. 452), so findet, wenn λ zu R angenommen wird¹⁾, deutlich eine Beeinflussung der Intensität (bzw. zunächst der Amplitude) durch Interferenz mit den Reflexionen an den Zwischenebenen statt. Ist $\lambda = \frac{R}{2}$ (2. Ordnung der Interferenz), so ist kein

¹⁾ Wir müssen bei der Betrachtung λ zu R für die 1. Ordnung annehmen, wenn wir die Interferenz ohne Rücksicht auf das Reflexionsphänomen studieren wollen. Unbeschadet dieser ad hoc gemachten Annahme gilt natürlich auf das Reflexionsphänomen bezogen die Gleichung $n\lambda = 2R \sin \delta$.

Zweifel, daß die Reflexionen durch gegenseitige Interferenz sich schwächen, weil sie mit entgegengesetzter Phase ankommen. Direkte additive Wirkung tritt auf, wenn $\lambda = \frac{1}{4} R$ ist usw. Es wird somit durch derart zwischengeschaltete Massenebenen die natürliche Abfolge in den Intensitäten verschiedener Ordnungen in angebbarer Weise gestört. Und diese Störung kann direkt über das Vorhandensein, die Belastung und die Abstände von zwischengelagerten Massenebenen, also den Bau der Ebenenserien, Aufschluß geben. Sie stellt das wichtigste Hilfsmittel für die Strukturbestimmung dar.

Das genaue Verfahren, die resultierende Amplitude ($A_r = \sqrt{J_r}$) einer derartigen, durch innere Interferenz komplexen Welle zu finden, ist das gleiche wie in der Optik und läßt sich am einfachsten vektoriell lösen. Wir setzen zunächst die Amplituden der Einzelwellen, die von den verschiedenartigen Ebenen einer Serie ausgehen, der Belastung proportional. Ist die Periode der Wiederholung gleichbelasteter Ebenen $= R$ und befinden sich¹⁾ in $s_1 R, s_2 R, s_3 R \dots s_n R$ zwischen bestimmten 0-Ebenen andere Massenebenen der Belastung $A_1, A_2, A_3, A_4 \dots A_n$ eingeschaltet, so sind bei der Reflexion an dieser Ebenenserie die Phasenunterschiede gegenüber A_0 gegeben durch $n \cdot s_1 \cdot 2\pi \dots n \cdot s_n \cdot 2\pi$, wo n die Ordnungszahl der Reflexion ist.

Tragen wir nun von einem Punkte aus die Amplituden als Strecken ab in Richtungen, die den Phasenunterschieden von A_0 aus entsprechen, und konstruieren aus den so erhaltenen Vektoren den resultierenden Vektor, so gibt er mit seiner Länge die Amplitude der resultierenden Welle an. Ist die Unterteilung eine symmetrische, das heißt, gehört zu jedem s_1 ein $s_x = 1 - s_1$, so ergibt sich

$$A_r = A_0 + A_1 \cos 2ns_1\pi + A_2 \cos 2ns_2\pi \dots,$$

wobei jetzt die s nur bis zur Mitte gezählt werden.

Allgemein ist der Intensitätsanteil, welcher auf der Struktur beruht, proportional dem sogen. Strukturfaktor, der sich schreiben läßt

$$\frac{1}{n^2} \left| \sum_m A_m e^{2\pi i n s_m} \right|^2$$

e ist die Basis der natürlichen Logarithmen. Die Summation erstreckt sich über alle Ebenen mit den Amplituden A_m und den auf die Röntgenperiode $R = 1$ bezogenen Verschiebungen s_m . Nach *Debye* ist A_m außerdem vom Beugungswinkel abhängig.

In welcher Weise A_m (proportional der Belastung) und s_m mit der Kristallstruktur in Beziehung stehen, ergibt sich allgemein aus den Erörterungen der Strukturgeometrie.

¹⁾ Die s -Werte stellen echte Brüche dar, entsprechend der Unterteilung des R .

Es seien in einem Elementarparallelepiped mit a , b , c als Kanten und α , β , γ als Kantenwinkel die durch elementare Translationen nicht ineinander überführbaren Teilchenlagen durch die Koordinaten

$$[000], [m_1 n_1 p_1], [m_2 n_2 p_2] \dots$$

gegeben.

Jedes Teilchen bildet dann gemäß der Formel von Seite 89 auf Ebenen (hkl) Gitternetze mit bestimmbarem Inhalt $J_{(hkl)}$. Ist M die äußere Elektronenzahl des Atomes oder Ions, so ergibt sich die Belastung einer Ebene zu $\frac{M}{J_{(hkl)}}$ pro Teilchenlage. Ob nun für ein bestimmtes (hkl) die Massenebenen der verschiedenen konstituierenden Punktlagen zusammenfallen, oder in welcher Weise die Abstände der Ebenen von der Art der Nullpunktlage durch andere Massenebenen unterteilt werden, zeigt eine Berechnung der d -Werte (siehe Seite 169).

$$hm_1 + kn_1 + lp_1 = d_1, \quad hm_2 + kn_2 + lp_2 = d_2 \text{ usw.}$$

Ist $d = \pm 0, 1, 2, 3 \dots$, also eine ganze Zahl, so fallen für diese Ebene die Teilchen auf die Ebene der Nullpunktteilchen. Ist $d = \pm z + \frac{1}{r}$, wo z eine ganze Zahl und $\frac{1}{r}$ ein echter Bruch ist, so werden von den betreffenden Teilchen Massenebenen (hkl) gebildet, die sich in $\frac{1}{r}$ zwischen die Periode der Wiederholung der Ebenen der Nullpunktlagen einschalten.

Betrachten wir z. B. ein allseitig flächenzentriertes Gitter, wie es der Struktur von Au, Ag, Cu usw. zugrunde liegt. Die einerlei Teilchen besitzen die konstituierenden Punktlagen $[000]$, $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$, $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$, $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$.

Man erkennt sofort, daß d_1 , d_2 , d_3 dann und nur dann ganzzahlig werden, wenn die zwei mit $\frac{1}{2}$ zu multiplizierenden Indizes jeweils beide gerade oder ungerade sind. Es ist ja:

$$d_1 = \frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k, \quad d_2 = \frac{1}{2}h + \frac{1}{2}l, \quad d_3 = \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l.$$

Da lauter gerade Indizes nicht vorkommen (dann sind sie nicht prim!), fallen somit die Ebenen aller vier Teilchen nur zusammen, wenn h , k und l ungerade sind. Sind „gemischte“ Indizes vorhanden, wie z. B. (211) , so fallen nur je zwei Teilchenebenen zusammen, und die ursprüngliche Periode wird in $\frac{1}{2}$ unterteilt.

Für (211) resultiert z. B.

$$d_0 = 0, \quad d_1 = 1 + \frac{1}{2}, \quad d_2 = 1 + \frac{1}{2}, \quad d_3 = 1.$$

Bei derartiger Struktur sind somit die Ebenen mit lauter ungeraden Indizes in bezug auf die Belastung bevorzugt. Sie besitzen $L = \frac{4M}{J_{(hkl)}}$, und der Abstand gleichbelasteter Ebenen ist derselbe wie beim einfachen Gitter. Die übrigen Ebenenserien besitzen nur Belastungen $L = \frac{2M}{J_{(hkl)}}$, und zwischen den Ebenen des einfachen Gitters hat sich, den Abstand halbierend, eine gleichbelastete Ebene eingeschaltet. Da sie gleichbelastet ist, wirkt nun bloß dieser halbe Abstand als Röntgenperiode. Wären

die Lagen mit verschiedenen Atomen besetzt, so würde eine Schwächung der Interferenz stattfinden, ohne daß die Periode als solche geändert würde.

Sowohl die Röntgenperioden, das heißt die Abstände der Wiederholung gleichbelasteter Massenbenen, als auch die Intensitäten der Interferenzstrahlen, die von den Belastungen und dem Serienbau der Massenebenen abhängen, stehen somit mit der Atomanordnung in Beziehung. Die Methoden der Strukturbestimmung mittels Röntgenstrahlen sind daher dahin gerichtet, diese zwei Größen für verschiedene Ebenenlagen und für verschiedene Ordnungen der Interferenz zu bestimmen.

b) Die Methoden der Strukturbestimmung

Wir können drei Hauptmethoden der Strukturbestimmung unterscheiden:

1. *Braggsche Methode*. Jedes Intensitätsmaximum wird unter Verwendung homogenen Röntgenlichtes für sich untersucht. Zu dem Zwecke ist mit einem drehbaren Kristall eine Ionisationskammer zur Messung der Intensität der abgelenkten Röntgenstrahlen derart fest verbunden, daß nur die einer Ebene zugeordneten Interferenz-(Reflexions-)strahlen in die Ionisationskammer gelangen. Gleichzeitig gestatten Vorrichtungen, wie bei einem Goniometer, die Winkel festzustellen, unter denen der Primärstrahl auf die betreffende Kristallfläche fallen muß, damit ein Intensitätsmaximum entsteht. Fig. 453 zeigt schematisch die

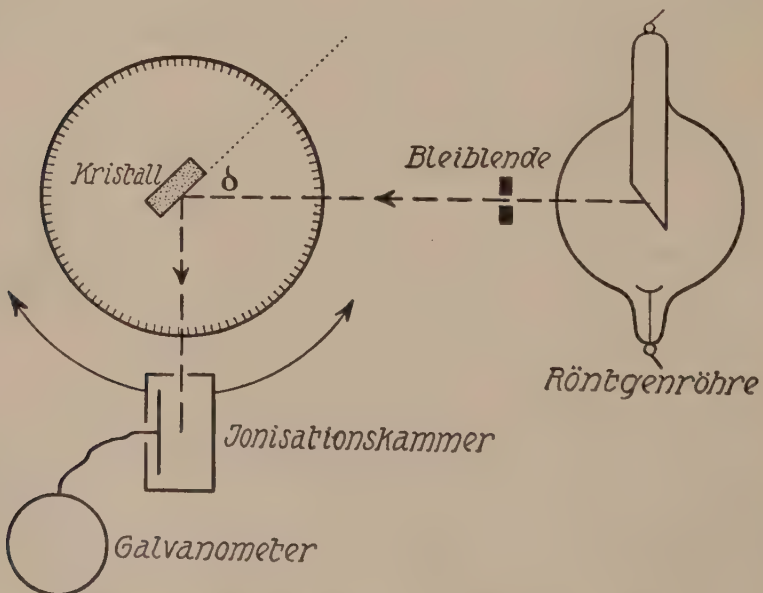


Fig. 453. Schema der *Braggschen Methode* der Bestimmung der Winkel maximaler Interferenz beim Durchgang von Röntgenlicht durch eine Kristallplatte.

Versuchsanordnung von *Bragg*. In der Ionisationskammer werden durch die Röntgenstrahlen darin enthaltene Gase ionisiert, und die Messung der Leitfähigkeit gestattet, den Grad der Ionisation, der selbst von der Intensität der einfallenden Röntgenstrahlen abhängt, zu bestimmen. In der Formel

$$n\lambda = 2 R \sin \delta$$

sind λ und δ bekannt, beziehungsweise bestimmbar.

Dem kleinsten δ_1 , das zu einem Intensitätsmaximum führt, entspricht $n = 1$. δ_2 mit der Beziehung $\sin \delta_2 = 2 \sin \delta_1$ entspricht der Interferenz 2. Ordnung usw. Es läßt sich nun $R_{(hkl)}$ bestimmen

$$R_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin \delta_1} = \frac{2 \lambda}{2 \sin \delta_2} = \frac{3 \lambda}{2 \sin \delta_3} \text{ usw.}$$

Gleichzeitig gestatten die Intensitätsmessungen einen Vergleich der Intensitäten verschiedener Ordnungen für ein und dasselbe (hkl).

Abweichungen vom normalen Intensitätsabfall nach $\frac{1}{n^2}$ sind durch innere Interferenz an verschiedenen belasteten Ebenen in verschiedenen Abständen bedingt und lassen so eine Folgerung auf den Bau der betreffenden Ebenenserie zu.

Da indessen jede Ebenenserie getrennt untersucht wird, ist ein Vergleich der Intensitäten, die verschiedenen Ebenenlagen im *Bragg*-schen Sinne zugeordnet sind, nicht einwandfrei möglich.

Denkt man sich nun die Ionisationskammer ersetzt durch einen photographischen Film (*Broglie*), der zylinderförmig den Kristall umgibt, und den Kristall um eine der Zylinderachse parallele Zonenachse [uvw], die der Fläche (hkl) angehört, rotiert, so sind folgende Erscheinungen zu erwarten. Wo die Interferenzmaxima auf dem Film auftreten, findet eine starke Schwärzung statt. Wir werden somit in der Äquatorebene des Films in den Winkeln $2 \delta_1$, $2 \delta_2$, $2 \delta_3$ zum Ausstichpunkt des Primärstrahles¹⁾ Schwärzungsflecke erkennen können, und die Schwärzung ist ein Maß für die Intensität der zugeordneten Interferenzstrahlen. Bei dem Drehen sind nun aber auch andere Flächen der Zone [uvw] in eine Lage gekommen, die nach der Formel

$$n\lambda = 2 R' \sin \delta'$$

Reflexion gestattet.

Wir werden also im Äquator des Films nicht nur die Schwärzungsflecke von (hkl), sondern von allen ($h'k'l'$) der Zone [uvw] vorfinden,

¹⁾ Der Ausstichpunkt des Primärstrahles ist der Schnittpunkt des verlängerten Primärstrahles mit der Filmtrommel auf der der Röntgenröhre entgegengesetzten Seite. Daß der Winkel dieser verlängerten Primärstrahlrichtung mit dem Interferenzstrahl 2δ ist, ergibt sich geometrisch aus der Fig. 451. Der Winkel mit dem eintretenden Primärstrahl ist ja $180 - 2\delta$.

denen ein merklich intensiver Reflexionsstrahl so zugeordnet werden kann, daß $\frac{n\lambda}{2 \sin \delta'} = R'$ ist. Und wenn wir dann nach der Exposition und Entwicklung den Filmstreifen betrachten, wissen wir zunächst nicht, welchen Flächen und welchen Reflexionsordnungen die einzelnen Flecke angehören. Nun stehen aber die Schichtabstände der Ebenen einer Zone in einfacher Beziehung zueinander, die durch die Gitterkonstanten gegeben ist. Nehmen wir einmal an, es handle sich um die Zone der kristallographischen c-Achse eines rhombischen Kristalles. Die Translationsgruppe entspreche einem einfachen Gitter (siehe Seite 75), a sei der Identitätsabstand in der Richtung der a-Achse, b in der Richtung der b-Achse. Dann ist, wie durch einfache geometrische Konstruktion oder Einsetzen in die Formel auf Seite 89 unmittelbar hervorgeht,

$$R_{(h k 0)} = \frac{ab}{\sqrt{h^2 b^2 + k^2 a^2}}.$$

Das heißt, für die Reflexionen kommen nur solche R in Frage, die der Gleichung genügen

$$R^2 = \frac{a^2 b^2}{h^2 b^2 + k^2 a^2}.$$

Die $\sin^2 \delta$ -Werte, die jedem Schwärzungsfleck zugeordnet werden können, müssen somit die Gleichung befriedigen

$$\sin^2 \delta = \frac{n^2 \lambda^2}{4 a^2 b^2} (h^2 b^2 + k^2 a^2),$$

oder

$$\sin^2 \delta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{n^2 h^2}{a^2} + \frac{n^2 k^2}{b^2} \right).$$

Nennen wir $nh = H$ und $nk = K$, so daß also nun einer Fläche (hk0) in 2. Ordnung der Reflexion die „Indizes“ ($2h \cdot 2k \cdot 0$) zukommen, so vereinfacht sich die Formel noch weiter zu:

$$\sin^2 \delta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} \right) = s_{11} H^2 + s_{22} K^2.$$

Rechnet man somit die $\sin^2 \delta$ -Werte aus, so müssen diese der einfachen quadratischen Funktion genügen, in der s_{11} und s_{22} zwei Konstanten sind und H und K irgendwelche einfache ganze Zahlen darstellen. Es kann dann durch eine Diskussion der beobachteten Werte gelingen, s_{11} und s_{22} zu finden und somit einerseits jedem Flecken die Indizes der zugehörigen Ebene beizuschreiben, anderseits aus den Formeln $\frac{\lambda^2}{4 a^2} = s_{11}$ und $\frac{\lambda^2}{4 b^2} = s_{22}$ die Identitätsabstände a und b zu berechnen.

Ist das eindeutig möglich, so hat dieses Verfahren naturgemäß den Vorteil, in einem Bild den direkten Vergleich der Intensitäten für verschiedene Ebenen einer Zone und für verschiedene Ordnungen darzubieten. Prinzipiell ähnliche, nur etwas komplexere Formeln resultieren beim Betrachten anderer Zonen und anderer Symmetrieverhältnisse. *Seemann*, *Schiebold*, *Polanyi* und andere haben dieses Verfahren in spezieller Weise zur Kristallstrukturbestimmung ausgebaut. (Verschiedene Methoden der sogenannten Drehspektrogramme.)

Fig. 454 zeigt zwei etwas schematisierte Drehspektrogramme von Topas, die dadurch erhalten werden können, daß das nach der *c*- (Fig. links), bzw. *a*-Achse (Fig. rechts)

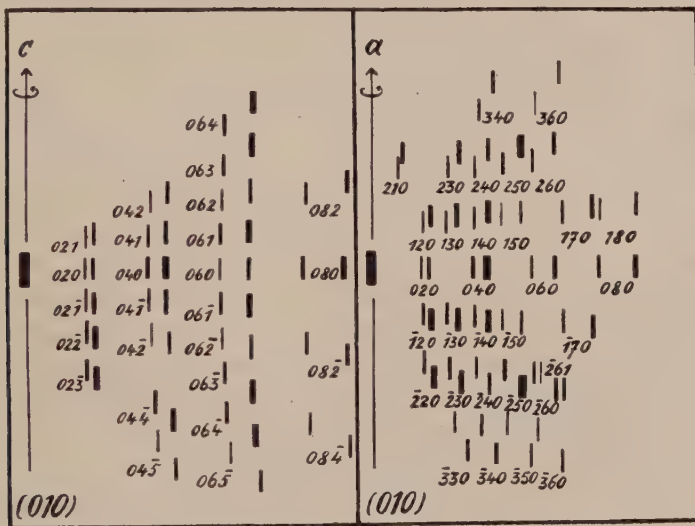


Fig. 454. Drehspektrogramme von Topas (*Leonhardt*).

Wegen der Begrenztheit der Platte und der Kleinheit des Drehwinkels erscheinen in der Hauptzone nur die Interferenzflecken der verschiedenen Ordnungen von (010).

zylinderförmige Präparat, dessen (010)-Netzebenen zunächst parallel der photographischen Platte orientiert sind (*b*-Achse bei dieser Lage parallel Primärstrahl), um seine eigene Achse einseitig gedreht wird. In Übereinstimmung mit dem oben Gesagten liegen hierbei die den Interferenzen verschiedener Ordnung an (010) entsprechenden linienartigen Schwärzungsflecken in der Äquatorzone. Der Schwärzungsgrad der erzeugten Flecken ist in der Figur durch die mehrfach abgestufte Breite der Linien veranschaulicht. Daß an (010) nur Interferenzen geradzähliger Ordnung entstehen und daß ihre Intensitäten nicht umgekehrt proportional dem Quadrat der Ordnungszahlen abfallen, beruht auf der eigentümlichen Struktur des Topas und ist beim Ermitteln dieser letztern mit in Rechnung zu ziehen.

Neben (010) reflektieren noch andere Ebenen und zwar ist sofort ersichtlich, daß in erster Linie die Interferenzflecken jener Ebenen erscheinen, deren Normalen in der Ebene: Drehachse \rightarrow Primärstrahl (d. h. in (100), bzw. (001)) liegen oder dieser Ebene wenigstens benachbart sind. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß wegen der einseitigen Drehung von ungefähr 20° – 30° nur die Interferenzen von jenen Flächen auf der photographischen Platte von begrenzter Ausdehnung wirksam

werden können, deren Normalen nicht mehr als etwa 10° — 15° gegen (100), bzw. (001) geneigt sind.

Wenn übrigens jeder Fläche zwei Linien zugeordnet sind, so rührt dies davon her, daß die verwendete Molybdänröhre zwei Strahlungen liefert, eine stärkere α - und eine schwächere β -Strahlung.

Man kann auch λ variieren und so für bestimmten Auffallwinkel das Interferenzmaximum aufsuchen. Das ergibt eine zweite Abart der *Bragg*schen Methode.

2. Die *Debye-Scherrer* Methode oder Methode von *Hull*. Denken wir uns den Kristall nicht nur um eine Zonenachse gedreht, sondern jede mögliche Lage einnehmend, so werden alle Flächen zur Reflexion gelangen, für die $\frac{\sin \delta}{n}$ ein möglicher Wert und die Intensität der Interferenz groß genug ist. Wir erhalten dann auf dem Film ein vollständiges Bild der zu einem λ gehörigen Interferenzmaxima. Dabei zeigt die Formel $n\lambda = 2R \sin \delta$, daß nur solche Reflexionen in Frage kommen, für die $\frac{n\lambda}{2R}$ als Sinus-Wert deutbar ist, $\frac{2R}{n}$ muß also größer als λ sein. Da die Schichtabstände mit wachsenden Indizes (siehe Seite 453) sehr rasch abnehmen, werden nur Interferenzmaxima, die sich Flächen mit relativ einfachen Indizes zuordnen lassen, erkennbar sein. Auch diese Schichtabstände für den ganzen Kristall müssen in einer durch die Formel für J^2_{hkl} auf Seite 89 gegebenen Relation zueinander stehen, die in analoger Weise, wie vorhin für eine Zone, sich als Gleichung der Sinusquadrate schreiben läßt. Den Sinus von δ erhält man in Berücksichtigung der Seite 461 erwähnten Beziehung, daß der Winkel mit der Primärstrahlausstichrichtung $= 2\delta$ ist. Kennt man den Radius der Filmtrommel, so läßt sich durch Filmausmessung dieser Winkel bestimmen. *Debye* und *Scherrer* haben das diesem Gedankengang zugrunde liegende Prinzip in folgender Weise der Kristallstrukturbestimmung dienstbar gemacht.

Alle möglichen Lagen zu einem feststehenden Primärstrahl werden wir in einem feinsten, regellosen Kristallpulver finden. Eine Pastille dieses Pulvers wird in das Zentrum einer zylindrischen Trommel gebracht, in der ein Film eingeschlossen ist. So gelingt die röntgenometrische Untersuchung feinstkristalliner Substanz. Beispielsweise konnten *Debye* und *Scherrer* zeigen, daß Ruß nichts anderes ist als Graphitpulver. Manche sogenannten amorphen Mineralien und Mineralpulver erwiesen sich nach dieser Methode in Wirklichkeit noch als bestimmt kristallin gebaut. Der Versuch einer Strukturauswertung muß zunächst die Funktion der \sin^2 -Werte in ihrer Abhängigkeit von a , b , c , den Identitätsabständen in Richtung der kristallographischen Achsen, und von

α , β , γ zu gewinnen suchen. Im allgemeinsten Fall trikliner Symmetrie ergibt sich folgende quadratische Form:

$$\sin^2 \delta = s_{11} h^2 + s_{22} k^2 + s_{33} l^2 + 2 s_{12} hk + 2 s_{23} kl + 2 s_{31} lh.$$

(hkl) sind das n -fache der Indizes einer Fläche, die der betreffenden Interferenz von der Ordnung n zugeordnet werden kann.

Die s -Werte sind zu bestimmende Konstanten, die in folgender Weise mit λ , a , b , c , α , β , γ zusammenhängen.

$$s_{11} = \frac{\lambda^2}{4 V^2} b^2 c^2 \sin^2 \alpha \quad s_{12} = \frac{\lambda^2}{4 V^2} a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$s_{22} = \frac{\lambda^2}{4 V^2} c^2 a^2 \sin^2 \beta \quad s_{23} = \frac{\lambda^2}{4 V^2} a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$s_{33} = \frac{\lambda^2}{4 V^2} a^2 b^2 \sin^2 \gamma \quad s_{31} = \frac{\lambda^2}{4 V^2} a b^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

V bedeutet das Volumen des Elementarparallelepipeds und berechnet sich aus der Formel:

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma).$$

Von den möglichen Interferenzen werden infolge innerer Interferenzen an verschiedenen Massenebenen und Herabsetzung der Röntgenperiode einige nicht auftreten. (Siehe z. B. Diskussion des allseitig flächenzentrierten Gitters auf Seite 459 mit z. T. nur halb so großer Röntgenperiode wie bei einfachem Gitter.) Auch werden in Abhängigkeit von der Massenverteilung die Schwärzungen verschieden intensiv sein. Diese gesamte Selektion kann dann unter Berücksichtigung der Verhältnisse in den verschiedenen Raumsystemen dazu dienen, die spezielle Punktanordnung abzuleiten.

3. Ursprüngliches Verfahren von *v. Laue*. Man verwendet dazu Röntgenlicht, das viele verschiedene Wellenlängen besitzt (weißes Röntgenlicht)¹⁾, und läßt dieses durch eine genau orientierte Kristallplatte gehen. Die abgelenkten Röntgenstrahlen werden hinter dem Kristall auf einer (in einer Kassette eingeschlossenen) photographischen Platte aufgefangen. Da, wo Intensitätsmaxima sind, wird die Platte belichtet, es entstehen Schwärzungsflecken (siehe Fig. 455/456).

Es wird im Kristall jede Massenebenenserie mit merklicher Intensität reflektieren, für die nach $\lambda = \frac{2 R \sin \delta}{n}$ ein λ vorhanden ist.

Innerhalb des von der Platte aufgefangenen Streukegels liegen natürlich nur die Interferenzflecken derjenigen Ebenen, die mit dem einfallenden Strahlenbündel (Primärstrahl) einen kleinen Winkel bilden. Fig. 456

¹⁾ Röntgenlicht von kleinerer Wellenlänge heißt Röntgenlicht von größerer Härte. In einem kontinuierlichen Röntgenspektrum ist somit Röntgenlicht verschiedener Härte vorhanden.

zeigt, wie jedem Interferenzmaximum auf der Platte (Schwärzungsfleck) eine ganz bestimmte, die Reflexion verursachende Massenebenenserie zugeordnet werden kann. Je weniger geneigt die Massenebenenserie zum Primärstrahl ist, um so näher liegt der Interferenzfleck dem Primärflecken (Schwärzungsfleck entstanden durch die ungebeugt durchgehenden Primärstrahlen).

Der Winkel, den der vom Interferenzfleck nach dem Kristallmittelpunkt gezogene Strahl mit dem Primärstrahl bildet, ist 2δ , wenn δ der Winkel der zugehörigen Massen-

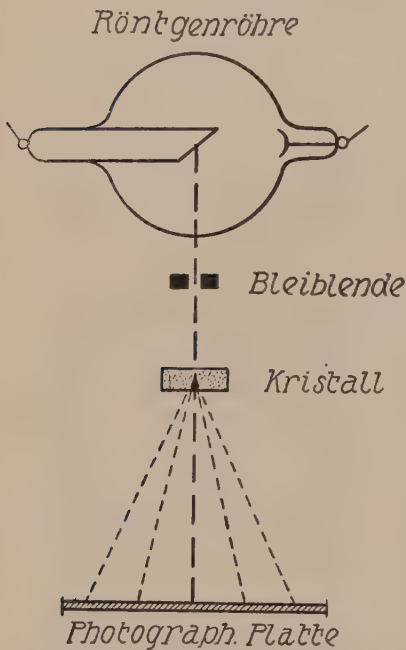


Fig. 455. Schema der Entstehung von Lauediagrammen.
Durchgang von Röntgenlicht durch eine Kristallplatte.

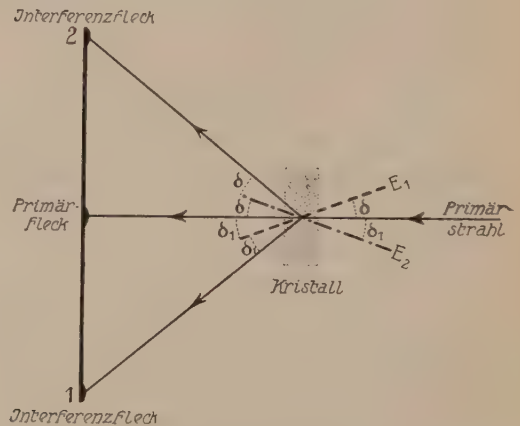


Fig. 456. Schema zur Erläuterung der Entstehung von Lauediagrammen.
 E_1 und E_2 stark belastete Massenebenen, 1 und 2 zugehörige Interferenzflecken.

ebene mit dem Primärstrahl ist. Mit merklicher Intensität reflektieren und spiegeln natürlich nur die stärker belasteten Massenebenen. Diese folgen im Kristall, wie wir wissen, diskontinuierlich aufeinander, so daß getrennte Interferenzflecken, ausgesprochene Maxima, auftreten. Jeder Interferenzfleck kann einem ganz bestimmten (hkl) zugeordnet werden. Die Stärke der Schwärzung gibt über die Intensität Aufschluß und gestattet so wieder Rückschlüsse auf die Belastungsgrößen, beziehungsweise die Verstärkung oder Schwächung durch den Bau der Ebenenserien in den betreffenden Richtungen. Die Auswertung der gefundenen Daten begegnet aber deshalb Schwierigkeiten, weil die Absorption, somit auch die Intensität der Röntgenstrahlen, auch von der Richtung, der Weglänge im Kristall, der Wellenlänge und anderen Größen abhängig ist, so daß ein direkter Vergleich der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Flecken nicht möglich ist. Ein besonderes Verfahren muß ausgearbeitet werden, wobei nur diejenigen Flecken miteinander verglichen werden, für die alle Größen, welche auf die Absorption Einfluß haben, ungefähr gleich sind (Schiebold).

Es ist klar, daß, wenn die Richtung des Primärstrahles Richtung einer Symmetrieachse ist, oder wenn sie in einer Symmetrieebene gelegen ist, dann auch die Massenebenenverteilung eine um diese Richtung symmetrische sein muß. Daraus folgt weiter, daß das Interferenzmuster (das *Laue*diagramm) in solchen Fällen diese Symmetrie ebenfalls aufweisen muß (siehe z. B. die Fig. 457 a, b, c). Da es sich im allgemeinen um einen zentrosymmetrischen Vorgang handelt, lassen sich durch diese Symmetrieverhältnisse nur die 11 Seite 72 erwähnten Gruppen voneinander unterscheiden (*Friedel*).

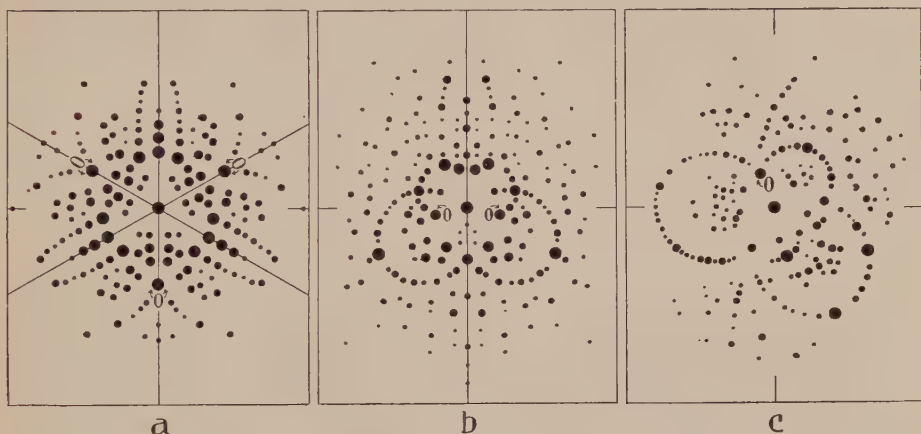


Fig. 457. *Laue*diagramm von Calcit (nach *E. Schiebold*).

a nach der Basis (trigonal); b nach (2021), also einer Rhomboederfläche (monosymmetrisch); c nach (1122), also einer hexagonalen Bipyramide (asymmetrisch). Auf a entspricht beispielsweise Fleck 0 Ebenen (4041); auf b entspricht beispielsweise Fleck 0 Ebenen $(\bar{4} \cdot 12 \cdot \bar{8} \cdot 1)$; auf c gehört Fleck 0 einer Fläche (0111) an.

c) Spezielle Methodik der Strukturbestimmung

1. *Braggs*ches Verfahren

Man bestimmt direkt nach der Formel $R = \frac{n \lambda}{2 \sin \delta}$ die Röntgenperioden möglichst vieler Ebenen. Darunter sollen neben (100), (010), (001) verschiedene (h01), (hk0), (0kl), unter allen Umständen Flächen allgemeinsten Lage (hkl) sein. Die analytisch-geometrische Untersuchung der Raumsysteme, wie sie am einläßlichsten in des Verfassers Buch „Geometrische Kristallographie des Diskontinuums“ abgehandelt ist, zeigt nämlich folgendes: Jede eindeutig einem Raumsystem zugeordnete Struktur besitzt charakteristische Verhältnisse der wirksamen Röntgenperioden. Es ist z. B. leicht ersichtlich, daß dann, wenn die vierzähligen c-Achsen eines tetragonalen Kristalles nur einfache Schraubenachsen sind, zu jedem Punkt in der Höhe z Punkte in der Höhe $z + \frac{c}{4}$, $z + \frac{2c}{4}$, $z + \frac{3c}{4}$ usw. gehören. Dadurch wiederholen sich gleiche Belastungsverhältnisse senkrecht zu (001) in $\frac{1}{4}c$; die Röntgenperiode für (001) ist nur $\frac{1}{4}$ der Elementarperiode. Hätte man also die Röntgenperiode für (001) allein bestimmt, so würde der Identitätsabstand in der c-Achsenrichtung 4-fach zu klein angenommen.

Ebenen, die auf keinen Symmetrieelementen senkrecht stehen, werden derartige Unterteilungen der Belastungsverhältnisse nicht aufweisen und deshalb die an ausgezeichneten Ebenen erhaltenen Werte auf die richtigen Identitätsabstände zu korrigieren gestatten. Da andererseits für alle 230 Raumsysteme Tabellen der Verhältnisse der Röntgenperiode existieren, kann man durch fortgesetztes *Braggsches* Verfahren immer das (oder bei Vielseitigkeit der Massenverteilung die) Raumsystem(e) bestimmen. Man erhält dann zwei wichtige Daten:

1. Die absolute Größe der Identitätsabstände in Richtung der kristallographischen Achsen.
2. Das der Struktur zugeordnete Raumsystem.

Die erste Größe gestattet nach den Seite 251 dargelegten Formeln bei Kenntnis des spezifischen Gewichtes die Zahl der im Elementarparallelepiped vorhandenen Molekel anzugeben. Kennt man die chemische Zusammensetzung, so ist dadurch zugleich die Zahl der einzelnen Atome im Elementarparallelepiped bestimmt. Andererseits wissen wir, wie vielzählige Punktlagen jedes Raumsystem hat und wie sie zueinander gelegen sind (siehe die Seiten 171—173), und können nun wahrscheinliche Verteilungen voraussagen. Die speziellen Koordinatenwerte der Einzelteilchen müssen daraufhin durch Probieren so gewählt werden, daß die beobachtete Intensitätsverteilung resultiert. Dabei kann man eine ganze Anzahl von Gesetzmäßigkeiten benutzen, die im einzelnen hier anzuführen naturgemäß unmöglich ist.

2. Verfahren von *Debye-Scherrer*

Bei nicht sehr hoch symmetrischen Kristallen, bei denen sich die Seite 465 erwähnte quadratische Form nicht vereinfacht, ist es praktisch unmöglich, einzig durch Probieren eindeutig die Konstanten s zu bestimmen. Zu der inneren Komplexität der Lösung kommt der Umstand, daß die charakteristischen Röntgenstrahlen meist ein Duplett von λ enthalten, sogenannte α - und β -Linien, so daß zuerst daraufhin das Interferenzbild untersucht werden muß. Sind die kristallographischen Konstanten der bestrahlten Kristallart bekannt, so wird man am zweckmäßigsten für verschiedene der unter sich durch das Rationalitätsgesetz verbundenen Achsenverhältnisse die quadratische Form berechnen und mit der am besten passenden die Struktur zu deuten versuchen. Beim Ausrechnen der Sinusquadrate aus den Abständen auf dem Film sind übrigens gewisse Korrekturen in bezug auf die Stäbchendicke des Präparates und, hinsichtlich der Intensität, in bezug auf den Beugungswinkel anzubringen. Die passende quadratische Form liefert sofort die Größe des Elementarparallelepipeds und somit die Zahl der ihm zugeordneten Atome. Von den bei einfachem Gitter zu erwartenden Linien wird aber nur ein Teil vorhanden sein. Die Selektion hat wieder zwei Ursachen. Einmal ist sie durch das Raumsystem (Wegfall erster Ordnungen durch Herabsetzung der Röntgenperioden) bedingt, andererseits durch die besondere Massenverteilung im Raumsystem. Man muß auch hier versuchen, den ersten, im großen gesetzmäßigen Teil von dem zweiten zu sondern, um so vom richtigen Raumsystem ausgehend die passende Punktanordnung zu finden. Fig. 458 I zeigt beispielsweise die für ein kubisches Gitter von der Kantenlänge $a = 4,26 \cdot 10^{-8}$ cm zu erwartenden Linien, Fig. 458 II die wirklich vorhandenen α -Linien für Cuprit dieser Dimensionierung. Die Selektion gestattet hier leicht eine mögliche Kristallstruktur aufzustellen. Als dritte Figur ist der Film des mit Cu_2O isomorphen Ag_2O abgebildet. Es hat, entsprechend einer anderen Dimensionierung bei gleicher relativer Punktverteilung, nur eine Verschiebung der Linien stattgefunden.

3. Die Bestimmung der Struktur mittels *Lauediagrammen*

Die erste Operation ist naturgemäß die, den Schwärzungsflecken auf der photographischen Platte die Indizes der zugehörigen Flächen zuzuschreiben. Kennt man

die Orientierung des Kristalles zum Primärstrahl und zur photographischen Platte, sowie die Entfernung der photographischen Platte vom Kristall, so bietet dies nach den aus Fig. 456 ersichtlichen Beziehungen keine Schwierigkeiten. Ebenso leicht geht die Übertragung des Interferenzbildes auf graphischem Wege in eine stereographische oder gnomonische Projektion. Aus einer genügenden Anzahl genau ausgemessener *Laue*diagramme lassen sich die absoluten Größen des Elementarparallelepipedes wie folgt bestimmen. Man weiß, mit welcher Spannung man die Röhre betrieben hat und welches ungefähr die kleinste Wellenlänge λ_{\min} des benutzten Röntgenlichtes ist, die mit merklicher Intensität auffiel. Mit einer dem λ_{\min} angenäherten Wellenlänge haben die Flächen allgemeinsten Lage interferiert, welche nach der Berechnung die kleinste Röntgenperiode besitzen. Hat man in Richtung der kristallographischen *a*-, *b*- und *c*-Achse durchstrahlt, so läßt sich auf den zugehörigen *Laue*diagrammen leicht mit Hilfe dieses λ_{\min} die ungefähre Größe der Identitätsabstände *a*, *b*, *c* berechnen. Die genaue Größe ergibt sich dann mit Hilfe der Berechnung der Elementarparallelepiede für verschiedene Anzahl der Moleküle aus der Dichte. Die Aufgabe ist auch graphisch lösbar, durch Konstruktion des Indizesfeldes für verschieden große Elementarparallelepiede.

Jetzt hat man die Grundlagen, um anzugeben, ob die den Ebenen zugeordneten Schwärzungsflecken durch Interferenz 1., 2., 3. . . . Ordnung oder möglicherweise durch Kombination mehrerer Ordnungen entstanden sind. Der Spektralbereich der benutzten Röntgenröhre muß natürlich bekannt sein. Eine Zusammenstellung der gefundenen Gesetzmäßigkeiten läßt das Raumsystem bestimmen und engt somit die Auswahl der möglichen Teilchenanordnungen ein. Ein Vergleich der Intensitäten in dem Sinne, wie das bereits Seite 457 dargetan wurde, mag dann eine mögliche Massenverteilung zu bestimmen gestatten.

Im einzelnen ist, wie schon aus diesen Hinweisen hervorgeht, die Strukturbestimmung nicht einfach, und eindeutig kann sie nur bei Berücksichtigung der Gesamtmannigfaltigkeit der möglichen Raumsysteme werden. Je geringer symmetrisch der Kristall ist, je mehr Atomarten auftreten, um so schwieriger wird die Bestimmung. Meist führt eine der genannten Methoden allein nicht zum Ziel. Alle sind dann anzuwenden. Und auch dann mag mancher Trugschluß erfolgen. Es wird immer nötig sein, eine röntgenometrisch wahrscheinliche Struktur auf ihre übrige Wahrscheinlichkeit zu prüfen, zu schauen, ob sie mit den anderen bekannten Kristalleigenschaften vereinbar ist. Die röntgenometrische Strahlenbestimmung liefert nur eines von vielen Hilfsmitteln, um die Massenverteilung zu eruieren. Es wäre ebenso verfehlt einer derartigen Bestimmung allein zu viel Vertrauen entgegenzubringen, wie es verfehlt wäre, diese wichtige Hilfsmethode zu unterschätzen. Die Kristallographie steht in den Anfängen einer wissenschaftlichen Strukturbestimmung. Am Ausbau aller diesbezüglichen Methoden ist in erster Linie zu arbeiten.

Die Wellenlängen des Röntgenlichtes sind, wie wir sehen, bedeutend kürzer als die des sichtbaren Lichtes. Es gibt aber auch Strahlungen mit erheblich größeren Wellenlängen als die des physiologisch wirksamen Lichtes. Wir brauchen dabei gar nicht an die Wärmestrahlung und ihre Fortpflanzung in Kristallen zu denken. Unmittelbar an die ersten Lichtstrahlen schließt sich das Gebiet der ultraroten Strahlung an. Entsprechen die Frequenzen des gewöhnlichen Lichtes den Schwingungen von Elektronen, so entsprechen die Frequenzen der ultraroten Wellen den Schwingungen von Atomgruppen. Und es läßt sich, wie besonders *Cl. Schäfer* und seine Schüler dartaten, durch Unter-

suchung der Kristalle im Ultraroten der Nachweis gewisser Komplexe im Kristallgebäude erbringen. Besonders das Studium des Reflexions- und Absorptionsvermögens für verschiedene λ wird dies erkennen lassen.

Das Reflexionsvermögen für ultrarote Strahlen ist ein selektives. Bei gewissen Wellenlängen treten Maxima auf. Die Karbonate Rhodochrosit $[\text{CO}_3]\text{Mn}$, Siderit $[\text{CO}_3]\text{Fe}$, Smithsonit $[\text{CO}_3]\text{Zn}$, Magnesit $[\text{CO}_3]\text{Mg}$, Calcit $[\text{CO}_3]\text{Ca}$, Aragonit $[\text{CO}_3]\text{Ca}$, Dolomit $[\text{CO}_3]_2\text{CaMg}$, Strontianit $[\text{CO}_3]\text{Sr}$, Witherit $[\text{CO}_3]\text{Ba}$, Cerussit $[\text{CO}_3]\text{Pb}$ weisen beispielsweise im kurzwelligen ultraroten Gebiet bei Wellenlänge von ungefähr 70 000, 110 000 und $140\,000 \cdot 10^{-8}$ cm Reflexionsmaxima auf (*Schäfer* und *Schubert*). Diese Wellenlängen werden harmonisieren mit Eigenschwingungen einer Gruppe (Ion), die allen diesen Mineralien gemeinsam ist. Die gemeinsame Gruppe ist CO_3 . Die Untersuchungen von *Rubens* und *Liebisch* haben auch im langwelligen ultraroten Gebiet Reflexionsmaxima nachgewiesen, die von Kristall zu Kristall verschieden sind. Es werden dafür Schwingungen verantwortlich gemacht, die den Raumgittern aller oder mehrerer Baugruppen gleichzeitig zukommen. Eine kleine Tabelle nach *Liebisch* und *Rubens* soll über das Verhalten verschiedener Kristalle ultrarotem Licht gegenüber Aufschluß geben.

Tabelle 37. Selektives Reflexionsvermögen im Ultraroten

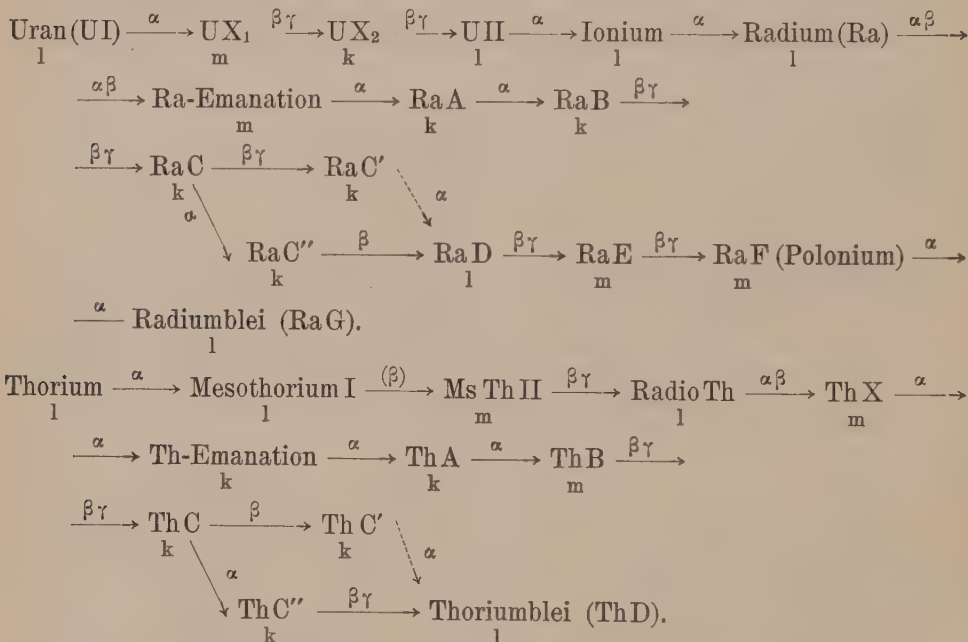
	Schwingungs- richtung	Kurzwellige Reflexions- maxima; λ in 10^{-8} cm	Langwellige Reflexions- maxima; λ in 10^{-8} cm
Quarz SiO_2	außerordentl.	85 000; 87 000; 89 000; 90 500;	197 000; 275 000
	ordentl.	128 700; 85 000; 89 000; 90 500; 125 200;	210 000; 260 000
Calcit $[\text{CO}_3]\text{Ca}$	außerordentl.	113 000	280 000; 940 000
	ordentl.	64 600; 69 600; 141 700	303 000; 940 000
Dolomit $[\text{CO}_3]_2\text{CaMg}$	außerordentl.	114 000	275 000; 680 000
	ordentl.	69 000	290 000; 740 000
Aragonit $[\text{CO}_3]\text{Ca}$	n_α	115 500	365 000; ? 500 000; 850 000
	n_β	64 600; 67 000; 141 700	365 000; ? 500 000; ? 1 000 000
	n_γ	66 500; 140 600	340 000; ? 500 000; 880 000
Cerussit $[\text{CO}_3]\text{Pb}$	n_α	120 000	640 000; 940 000
	n_β	70 400	640 000;
	n_γ	72 800	640 000;
Baryt $[\text{SO}_4]\text{Ba}$	n_α	89 300	620 000; 970 000
	n_β		610 000; ? 1 200 000
	n_γ	83 000	510 000; ? 1 300 000
Cölestin $[\text{SO}_4]\text{Sr}$	n_α	88 400	480 000; 850 000
	n_β	90 500	585 000; ? 1 350 000
	n_γ	83 500	455 000; 840 000

Auch ultraviolette Eigenschwingungen wurden in manchen Kristallen nachgewiesen.

10. Radioaktivität der Mineralien

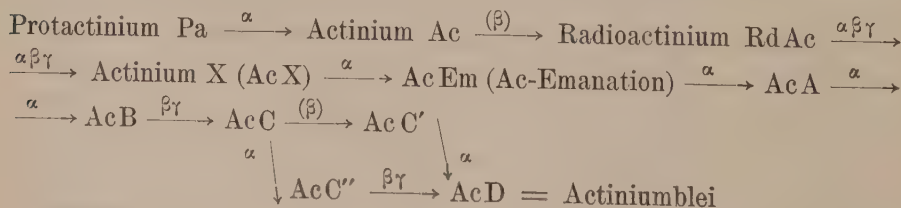
Von den radioaktiven Eigenschaften, die in sehr erheblichem Maße beitragen, den Atombau zu erkennen, soll hier nur in Rücksicht auf die engere mineralogische und geologische Bedeutung kurz die Rede

sein. Die radioaktiven Elemente senden drei Hauptstrahlenarten, die α -, β - und γ -Strahlen aus. Die α -Strahlen werden als positiv geladene Heliumatome aufgefaßt, die von zerfallenden Radiumatomen (Kernen) fortgeschleudert werden. Die β -Strahlen entsprechen Elektronen. Die γ -Strahlen sind wohl sehr harte Röntgenstrahlen. Uran und Thorium sind die Mutterradioelemente, aus denen die anderen entstehen. *K. Fajans* gibt für die zwei Hauptreihen folgende Schemata an¹⁾:



Es bedeuten die unter den Radioelementen stehenden Buchstaben l, m, k: langlebig (Halbwertszeiten von der Größenordnung von Jahren), mittellebig (Halbwertszeiten von der Größenordnung von Tagen oder Stunden), kurzlebig (Halbwertszeiten von der Größenordnung von Minuten, Sekunden usw.). (Siehe unten.)

Dazu kommt die Protactinium-Actiniumreihe, die heute als eine Zweigreihe der Uranreihe aufgefaßt wird. Sie lautet:



¹⁾ UZ und UY mit Halbwertszeiten von der Größenordnung von Stunden lassen sich noch nicht einwandfrei einordnen.

Die Buchstaben α und β zeigen an, welche Teilchen bei der Umwandlung abgegeben werden. Die Abgabe von Elektronen¹⁾ (β -Teilchen) ist meistens von einer γ -Strahlung begleitet. Für uns von Bedeutung ist, daß der Zerfall nach ganz bestimmten Gesetzen vor sich geht. Die Zahl der von Radioelementen in der Zeiteinheit zerfallenden Atome ist proportional der Anzahl der noch unzerfallenen Atome (*Rutherford* und *Soddy*). Jedes Glied der Reihe hat eine bestimmte Lebensdauer. Das Gesetz des Zerfalles lautet

$$n_t = n_0 e^{-\lambda t},$$

wo n_t die Anzahl der noch unzersetzten Atome zur Zeit t , n_0 die ursprüngliche Anzahl, λ eine Konstante sind (e die Basis der natürlichen Logarithmen). Von der in der Zeiteinheit zerfallenden Menge von Atomen ist der Grad der sogenannten Aktivität abhängig.

Die Zeit, in der nur noch die Hälfte der ursprünglichen Substanzmenge vorhanden ist, heißt Halbwertszeit und ist gegeben durch

$$t = \frac{0,69315}{\lambda},$$

$\frac{1}{\lambda}$ ist die mittlere Lebensdauer und λ ist die Abklingungskonstante.

Die Menge der stabilen (nicht mehr merklich weiter zerfallenden) Endprodukte des Zerfalls (Radiumblei, Actiniumblei und Thoriumblei) ist, wie nach diesen Erörterungen selbstverständlich ist, von der Zerfallszeit abhängig. Kann sie in einem Mineral oder Gestein bestimmt werden, so gestattet sie bei Kenntnis der ursprünglichen Menge der Muttersubstanzen (die sich aus den radioaktiven Erscheinungen der Radioaktivität in irgendeinem Zeitmoment berechnen läßt) die Zeit anzugeben, die seit Beginn des Zerfalles verstrichen ist. Mit anderen Worten: die Bestimmung des Alters der Mineralien wird so ermöglicht. Um einwandfreie Bestimmungen zu erhalten (*Hirschi*), muß das Mineral auf primärer Lagerstätte liegen, völlig frisch und in frischem Gestein eingeschlossen sein. Uranmineralien müssen möglichst frei von Thorium sein, damit nur die eine, die besser bekannte Reihe berücksichtigt zu werden braucht. Das entstandene Radiumblei muß auf sein Atomgewicht, durch das es sich von Thoriumblei unterscheidet, geprüft werden. Oder es müssen beide Zerfallsreihen bestimmt werden. Man kann auch die Menge des beim Zerfall entstandenen Heliums zur Altersbestimmung verwenden, wobei aber vorausgesetzt werden muß, daß alles Helium aufgespeichert wurde. Dieser Fall wird oft nicht verwirklicht sein.

Ein Gramm Uran samt Zerfallsprodukten erzeugt pro Jahr $11,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 = 1,97 \cdot 10^{-11} \text{ g Helium}$ und $1,27 \cdot 10^{-8} \text{ g Radiumblei}$. Nach *Lawson* gelten folgende zwei Beziehungen:

¹⁾ β -Strahler sind auch Kalium und Rubidium.

$$\frac{\text{He}}{(\text{U} + 0,295 \text{ Th})} \cdot 107 = \text{Anzahl der Jahre des Zerfalls.}$$

He = Volumen von Helium in cm³ pro 100 g Mineral; U = vorhandenes U₃O₈; 0,295 Th = Uranäquivalent von Thorium.

Ferner angenähert: $\frac{\text{Pb}}{(\text{U} + 0,384 \text{ Th})} \cdot 7900 \cdot 10^6 = \text{Anzahl der Jahre des Zerfalls.}$ Pb, U, Th sind die prozentualen Gehalte des Minerals an den drei Elementen.

Durch Radioaktivität sind unter den Mineralien besonders ausgezeichnet Uranpecherz, Bröggerit, Cleveit, manche Zirkone, Orthit und Thorianit, hie und da Apatit, Brookit, Titanit usw.

Bilden diese Mineralien Einschlüsse in Biotit, Hornblende, Cordierit, Chlorit, Fluorit usw., so nimmt man um sie herum oft eine eigentümliche Farbenveränderung des Wirtes im Umkreis von etwa 0,002—0,04 mm Durchmesser wahr (pleochroitische Höfe bei anisotropen Substanzen). Die Farbveränderungen sind durch die Einwirkung der α -Strahlen entstanden, und die Durchmesser entsprechen den Reichweiten dieser α -Strahlen in den verschiedenen Substanzen. Sie sind in Biotit beispielsweise für Uran zu 0,013 mm, für RaC zu 0,033 und für ThC zu 0,04 mm bestimmt worden. Die Intensität der Verfärbung ist von der radioaktiven Intensität des Minerals und dem Alter des Zerfalles abhängig, und gibt so auch qualitativ über die Altersverhältnisse Aufschluß. In den ältesten Gesteinen findet man oft eine Umkehr; die innerste Partie ist wieder ausgebleicht. Die pleochroitischen Höfe scheinen beim Erwärmen zu verschwinden. Ist das richtig, so würde folgen, daß Mineralien, die pleochroitische Höfe aufweisen, seit der Entstehung derselben keinen hohen Temperaturen ausgesetzt waren, beziehungsweise daß der Bildungsbeginn der Höfe erst mit der Abkühlung eingesetzt hat.

Von geologischem Interesse ist auch die Wärmewirkung radioaktiver Substanzen beim Zerfall.

Für 1 g Ra und die im Gleichgewicht stehenden Zerfallsprodukte Ra-Emanation, RaA, RaB und RaC resultiert pro Stunde eine Wärmeentwicklung von 135 Grammkalorien.

1 g Thor im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten gibt	$2,4 \cdot 10^{-5}$	} Grammkalorien.
1 g Uran	10^{-4}	
1 g Pechblende mit ca. 64 % U	$6,5 \cdot 10^{-5}$	

C. Kristallchemie

1. Die chemischen Grundstoffe und ihre Verbindungsfähigkeit

Vor noch nicht allzu langer Zeit schienen Kristallographie, Chemie und Physik in einem nur losen Zusammenhange zu stehen. Wohl hatte der Chemiker den Kristallisationsprozeß dazu verwendet, chemische Verbindungen rein darzustellen, die Existenz solcher überhaupt zu beweisen, aber es schien ihm das nicht mehr und nicht weniger zu sein als ein Destillationsprozeß. Das Produkt als solches interessierte ihn nicht weiter. Eine chemische Analyse und Schmelzpunktbestimmung genügten ihm zur Charakteristik. Der Physiker liebte es, mit quasi-isotropen Aggregaten (z. B. metallischen Aggregaten) zu arbeiten, um jede Anisotropie des Materiales zu vermeiden. Die Kristallphysik mit ihren typisch morphologisch zu deutenden Eigenheiten bildete innerhalb der Physik ein meistens den Mineralogen überlassenes Sonderkapitel. Heute hat sich das von Grund auf geändert, und der Kristallograph darf wohl sagen, daß die Änderung in erster Linie dadurch zu stande kam, daß Physik und Chemie zu Betrachtungsweisen übergegangen sind, die im Grunde genommen denen entsprechen, welche die Kristallographie seit langem als notwendig ansah. Es ist die moderne, in stetig aufsteigender Entwicklung befindliche Atomphysik, die dadurch, daß sie das morphologische Element mitberücksichtigte, zur wirklichen Grundlage für Chemie und Kristallographie wurde. Die chemischen und kristallographischen Phaenomene wurden so zwangsläufig verbunden mit den physikalischen Erscheinungen im Atom. Die drei Sonderwissenschaften wurden zu einer untrennbaren Einheit verschmolzen; die Tatsachen, die die eine von ihnen lehrt, müssen von den anderen beachtet und mitverarbeitet werden, damit ein widerspruchsfreies Ganzes entsteht. Wollen wir uns daher über diejenigen Erscheinungen orientieren, die etwa unter dem Titel chemische Kristallographie oder Kristallchemie zusammengefaßt werden, so müssen wir, um ein Verständnis zu erlangen, von der Atomphysik ausgehen.

Naturgemäß können wir alle jene subtilen Einzelheiten der Atomspektroskopie und Quantentheorie, die dem Physiker erst die Berechtigung zur Konstruktion seiner Atommodelle geben, nicht erwähnen. Wir wollen lediglich diejenigen Ergebnisse der gesamten Atomforschung verwenden, die mit der kristallographischen Problemstellung in engem Zusammenhange stehen. Es kann hierbei darauf hingewiesen werden, daß in der Kristallographie schon mehrfach vom Atombau die Rede war. Indessen wird eine grundsätzliche Betrachtung, die sich vor Wiederholungen nicht scheut, die beste Einführung sein.

Eine der Erkenntnisse der Mineralogie und Biologie, das heißt jener Disziplinen, die sich seit alters mit Morphologie, Gestaltenlehre, befaßten, ist die, daß unter allen möglichen Formen und Bauprinzipien

gewisse dominieren, als offenbar besonders ausgezeichnete Zustände immer und immer wieder auftreten.

So haben wir in der Kristallographie von mathematischen Überlegungen ausgehend die mögliche Existenz von 230 Raumgruppen und 32 Kristallklassen abgeleitet, wobei innerhalb jeder dieser durch ihre Symmetrie charakterisierten Einheiten eine unendliche Mannigfaltigkeit spezieller Ausbildung denkbar ist. Allein wir werden sehen, daß ganz deutlich bevorzugte Bauprinzipien vorhanden sind, die mit relativ geringer individueller Eigenart sich in verschiedenen Raumsystemen und verschiedenen Kristallklassen bei verschiedener chemischer Zusammensetzung wiederholen. Die auf das Symmetrieprinzip gegründeten mathematischen Überlegungen haben nur den Rahmen geliefert, innerhalb dessen wir die tatsächlich realisierten Bautypen vorfinden. Man spricht in solchen Fällen gerne von einem in der Natur wirksamen Auswahlprinzip oder, im Hinblick auf die erkennbaren Wiederholungen und Ähnlichkeiten, von Konvergenzerscheinungen.

Daß derartige Phaenomene auch schon der Mannigfaltigkeit der chemischen Elemente eigen sind, hat die Aufstellung des periodischen Systemes dieser chemischen Grundstoffe zum ersten Male bewußt werden lassen. In diesem Sinne müssen wir die Atome als bestimmt struierte Gebilde betrachten, auf die bereits die Gesetze der Morphologie anwendbar sind, und es wird unsere Aufgabe sein zu untersuchen, ob nicht viele der in der Kristallwelt auftretenden Prinzipien dieser Art letzten Endes bereits in der Lehre vom Atombau ihre Begründung finden. Schon mehrfach ist auf das Grundprinzip der Atommorphologie aufmerksam gemacht worden. Wir wissen heute mit Sicherheit, daß in den Atomen viel kleinere Gebilde enthalten sind, die eine bis jetzt unteilbare, für alle gleiche negative Elektrizitätsmenge tragen. Das sind die Elektronen. Von diesen ist ein Teil in jedem Atom zu einem System vereinigt, das als Ganzes dem sogenannten Atomkern entgegensteht. Der an sich außerordentlich kleine Atomkern ist der Sitz des weitaus größten Teiles der Masse des Atoms; er wird selber ein kompliziertes morphologisches Gebilde noch unbekannter Struktur sein, dessen Bau für die Erscheinung der Radioaktivität und Elementen-genesis von entscheidendem Einfluß ist. Für unsere Zwecke genügt es, zwei Eigenschaften des Atomkernes in Betracht zu ziehen, nämlich die positive elektrische Ladung und die Masse. Dem Kern eines jeden Elementes kommt eine bestimmte, positive elektrische Ladung zu, die (mit umgekehrtem Vorzeichen) der Ladung einer ganzen Zahl von Elektronen entspricht. Nehmen wir die Ladung eines Elektrons als Einheit, so lassen sich somit die Elemente durch ganze Zahlen, die ihren positiven Kernladungen entsprechen, charakterisieren. Es sind nahezu lückenlos die Elemente von 1—92 bekannt, und die Ordnung dieser Elemente in der Reihenfolge zunehmender positiver Ladung entspricht genau der Reihenfolge, zu der man bei Aufstellung des periodischen Systemes gelangt war. Die ein Element charakterisierende Kernladungszahl wird die Atomnummer oder Ordnungszahl genannt.

Das Atomgewicht, das aus den Massenverhältnissen, mit denen die Elemente in die Verbindungen eingehen, erschlossen wird, nimmt, von wenigen Ausnahmen abgesehen, mit steigender Ordnungszahl zu.

Neuere physikalische Untersuchungen haben gezeigt, daß manche Elemente in Wirklichkeit Gemische verschiedener Atomarten gleicher Kernladung, aber verschiedener Kernmasse sind. Man spricht in solchen Fällen von Isotopen. Das für den Chemiker in Betracht kommende Atomgewicht (besser Verbindungsgewicht) stellt dann nur die Mittelzahl des in der Natur vorkommenden Isotopengemisches dar.

Die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente hängen jedoch von dem den Kernen gegenüberstehenden Elektronensystem, insbesondere von dessen Bewegungs- und Anordnungszustand ab. Gerade weil die Masse des Kernes im Verhältnis zu derjenigen der Elektronen groß ist, das Volumen des Kernes jedoch gegenüber dem Volumen des gesamten Atomsystemes klein, wird die Bewegung des Elektronensystemes nur wenig von der Masse und dem Bau des Kernes beeinflusst. In erster Linie ist somit für den Chemiker und Kristallographen das Problem der Atomstruktur dasjenige der Anordnung der Elektronen.

Die Zahl dieser Elektronen, die im neutralen Zustande des Atoms die Kernladung elektrostatisch kompensieren, ergibt sich für das neutrale Atom ohne weiteres aus der Kernladungszahl. Überschaute man nun das periodische System der Elemente, so fällt auf, daß gewisse Elemente, die Edelgase, außerordentlich wenig reaktionsfähig sind. Sie haben offenbar kein wesentliches Bestreben, sich mit anderen Elementen unter Bildung eines höheren, molekulartigen morphologischen Gebildes zu verbinden. Es fehlt ihnen auch die manchen anderen Elementen oder Radikalen zukommende Eigenschaft, unter Abgabe oder Aufnahme von Elektronen in den Ionenzustand überzugehen. Es scheint somit, als ob bei ihnen ganz besonders ausgezeichnete Zustände des Elektronensystems verwirklicht seien, so daß in sich wohl abgeschlossene, sehr bestandfähige Gebilde resultieren. Es ist von Interesse, die Elektronenzahlen, bezw. Ordnungszahlen dieser Edelgastypen näher zu betrachten, sie lauten:

He	2	Ne	10	A	18	Kr	36	X	54	Em	86
Differenz	2 · 4		2 · 4		3 · 6		3 · 6		4 · 8		

Darunter sind die Differenzen hingeschrieben, die bezw. 8, 18 und 32 Elektronen betragen. Vom physikalischen Standpunkte aus scheint es notwendig anzunehmen, daß die Elektronen sich um den Kern in gewissen Bahnen bewegen, deren Durchmesser im Vergleich zu den Dimensionen des Kernes und der Elektronen außerordentlich groß sind, so daß sich das Atom als Ganzes wie eine Art Planetensystem verhält. Indessen muß nach *Bohr* angenommen werden, daß unter den denk-

baren Bewegungszuständen irgendeines Elektronensystemes eine Anzahl stationärer Zustände ausgezeichnet ist, so daß jede bleibende Veränderung von einem dieser Zustände sprunghaft in einen anderen führt (Quantentheorie des Atombaus). Auch muß man annehmen, daß auf bis jetzt nicht erklärbarer Weise bei Bewegungen innerhalb eines stationären Zustandes elektromagnetische Ausstrahlungen unterbleiben; solche charakterisieren indessen den Übergang aus einem stationären Zustand in einen anderen (Quantensprung). Gelten diese Überlegungen für irgendein atomares System, so müssen in den Edelgasen offenbar ganz besonders ausgezeichnete Bahnkonfigurationen als stationäre Zustände möglich sein, die diesen Elementen den Charakter der Inaktivität verleihen. Nach allen Erfahrungen, die man im Gebiet der morphologischen Wissenschaften machen kann, müssen solche Konfigurationen durch einen relativ hohen Grad der Symmetrie, d. h. der gleichmäßigen räumlichen Verteilung der Bahnebenen charakterisiert sein.

Von allen Elektronen werden besonders die äußersten, deren zum Teil sehr elliptische Bahnen am weitesten vom Kern wegführen können, für das zwischenatomare Geschehen in Betracht kommen. Das ähnliche Verhalten der Edelgase läßt vermuten, daß der Gruppe dieser Bahnen die gleiche Zahl von Elektronen angehört, so daß bei einer Numerierung der Bahnen von innen nach außen nach Bohr folgende Aufteilung in Hauptquantenbahnen wahrscheinlich wird.

Zahl der Elektronen für die Bahnen	Hauptquantenzahlen					
	I	II	III	IV	V	VI
He	2					
Ne	2	8				
A	2	8	8			
Kr	2	8	18	8		
X	2	8	18	18	8	
Em	2	8	18	32	18	8

Da es jedoch Elemente aller Kernladungszahlen von 1—92 gibt, müssen im neutralen, freien Zustande auch alle anderen Elektronensysteme auftreten. Dabei wird die Festigkeit des Elektronengebäudes eine variable sein, und es werden, weil die Edelgase die ausgezeichneten Zustände darstellen, insbesondere diejenigen Elektronengebäude, deren Elektronenzahl wenig größer oder wenig kleiner ist als diejenige, welche einem benachbarten Edelgas zukommt, eine gewisse lockere oder unvollständige Bindung aufweisen. Man kann in der Tat das chemische Verhalten der Elemente morphologisch bis zu einem gewissen Grade verständlich machen, indem man die Tendenz, Elektronensysteme vom Edelgastypus oder von einem anderen ausgezeichneten Typus zu bilden, als wirksam annimmt.

Die Nicht-Edelgaselemente werden solche Zustände erreichen können:

1. durch völlige Abgabe oder Aufnahme von Elektronen. Diese Einverleibung oder Ausscheidung ist möglich in Wechselwirkung mit anderen Atomen oder Atomgruppen, die gerade eine zur Ergänzung notwendige Konfiguration des Elektronensystemes besitzen. Dadurch bekommen die betreffenden Elemente oder Atomgruppen eine elektrische Ladung, die negativ oder positiv ist, je nachdem ob nach der Umformung die Zahl der Elektronen größer (Elektronen sind aufgenommen worden) oder kleiner (Elektronen sind abgegeben worden) als die Kernladung ist. Die Atome treten dann als elektrisch geladene Ionen auf und bilden, da ein negativ geladenes Ion durch ein ebenso stark positiv geladenes neutralisiert wird, heteropolare Verbindungen. Es werden also zur Bildung stabiler Elektronenkonfigurationen Elektronen ausgetauscht, und die entstehenden Ladungen ermöglichen die Molekülbildung. Die gegenüber einer stabilen Elektronenkonfiguration über- oder unterschüssigen Elektronen können als Valenzelektronen bezeichnet werden, indem ja die Bindung durch die Anzahl der Überschuß- bzw. Unterschlußladung der Ionen bedingt wird. Die Wertigkeit entspricht der Zahl aufgenommener oder abgegebener Elektronen.

Nun wird es aber von der gegenseitigen Einwirkung der ionenartigen Bestandteile heteropolarer Verbindungen abhängen, ob die Elektronen unter Bildung relativ hochsymmetrischer Konfigurationen völlig abgegeben oder aufgenommen werden, oder ob asymmetrische Gebilde entstehen, die in sich nicht völlig kompensiert sind, wobei auch die Elektronenbahnen gegenüber dem Normalzustand durch die gegenseitige Beeinflussung deformiert sein können. So mag (wenn man das Gesamtbild der chemischen Verbindungen betrachtet) von den heteropolaren Verbindungen eine kontinuierliche Stufenfolge existieren zu jenen Verbindungen, bei denen die ausgezeichnete Elektronenfiguration erreicht wird:

2. durch gegenseitige Ergänzung, indem gewisse Elektronenbahnen in naher Beziehung zu den Kernen aller vorhandenen Atome stehen. Man kann dann (die Vorstellungen lassen sich noch nicht näher präzisieren) von gemeinsamen Elektronen und Elektronenbahnen sprechen, von einer eigentlich atomaren Bindung. Die einzelnen Atome solcher Verbindungen oder Atomgruppen treten nicht mehr für sich als individuell elektrisch geladene Ionen auf, sie bilden homöopolare Verbindungen. Naturgemäß wird eine Zunahme der Wirksamkeit individueller Eigenschaften beim Übergang der Ionenbindung in diesen Bindungstypus erkennbar sein müssen, indem ja jetzt die spezifische Konfiguration weitgehend von der gegenseitigen Beeinflussung abhängig sein muß.

So ergibt sich, daß die chemische Verwandtschaftslehre bis zu einem gewissen Grade vom morphologischen, das heißt strukturellen Gesichtspunkte aus verständlich gemacht werden kann, genau so wie die speziellen Kristalleigenschaften sich kristallstrukturell begründen lassen. Die Aggregierung der Materie erfolgt nach bestimmten Prinzipien unter Bevorzugung einiger Bautypen; Erscheinungen, die bis vor kurzem fast ausschließlich auf das Gebiet der biologischen Wissenschaften beschränkt schienen, lassen sich auch in den anorganischen Wissenschaften wiedererkennen.

Am besten ist das daraus ersichtlich, daß die chemischen Eigenschaften der Elemente sich nach *Bohr* verständlich machen lassen, wenn man sich die verschiedenen Atome sukzessive unter Einfangung und Bindung von Elektronen entstanden denkt¹⁾.

An Hand einer kurzen Betrachtung des periodischen Systemes der Elemente seien die für uns wichtigen Hauptzüge kurz besprochen.

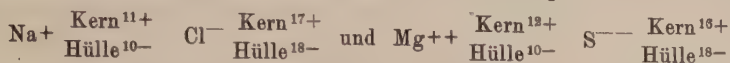
Die Elemente Li, Na, K, Rb, Cs mit den Ordnungszahlen 3, 11, 19, 37, 55 besitzen je ein Elektron mehr als ein Edelgastypus. Dieses Elektron wird verhältnismäßig lose gebunden und unter Kationenbildung (Kation = positiv geladenes Ion) leicht abgegeben. Die so entstehenden Ionen müssen positiv einfach geladen sein und nun als Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ gleiche Elektronenzahlen und ähnliche Konfigurationen aufweisen wie die Edelgase. Zu jedem Edelgasatom ist ein Alkaliion (frei oder als Teil einer heteropolaren Verbindung) homöoster oder isoster, das heißt, es besitzt gleiche Elektronenzahl und ähnliche Anordnung des gesamten, dem Kern gegenüberstehenden Elektronensystemes. Zu He wäre Li^+ , zu Ne Na^+ homöoster. Anderseits sind auch in einem weiteren Sinne, wenigstens in bezug auf die äußersten Elektronenbahnen, die Alkaliionen Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , unter sich ähnlich gebaut, ebenso wie die Edelgase unter sich ähnlich sind (sie bilden eine eutrope Reihe). Indessen wird sich mit zunehmender Elektronenzahl eine merkbare Vergrößerung des Atomvolumens erkennen lassen müssen, die naturgemäß nicht ganz ohne Einfluß auf die Festigkeitsverhältnisse des Atomgebäudes ist. Wir verstehen so die Bildung ähnlicher Verbindungstypen (Abgabe eines Elektrons, Einwertigkeit), die den Alkalimetallen ihre Verwandtschaft verleiht, und werden auch ohne weitere Kenntnis vermuten, daß zwischen den Kristallstrukturen dieser Verbindungen weitgehende Analogien auftreten müssen.

Ein Elektron weniger als die Edelgase besitzen F (= 9), Cl (= 17), Br (= 35), J (= 53) und das Element 85. Diese Elemente sind daher befähigt, unter Einfangung eines Elektrons zu den Edelgasen homöostere, negativ geladene Ionen (Anionen) zu bilden. Unter sich bilden sie dann wieder eine eutrope Reihe. Heteropolare Verbindungen wie NaCl , CsF usw. bringen das Bestreben der positiv und negativ einwertigen Elemente, zu den Edelgasen homöostere, einander ergänzende und sich gegenseitig anziehende Ionen zu bilden, recht schön zum Ausdruck.

Die Erdalkalimetalle Be (= 4), Mg (= 12), Ca (= 20), Sr (= 38), Ba (= 56), Ra (= 88) haben gegenüber Edelgastypen zwei Elektronen im Überschuß. Sie erscheinen somit als zweiwertige Elemente, die durch Abgabe von zwei Elektronen zu den Edelgasen homöostere, doppelt positiv geladene Ionen bilden. Diese Elektronen können etwa an zwei Halogene abgegeben werden unter Bildung von Verbindungen wie CaF_2 , BaBr_2 usw. Oder sie werden von einem Atom der Elektronenzahl 8 (= O), 16 (= S), 34 (= Se), 52 (= Te) aufgenommen, das sich dadurch ebenfalls zu einem Edelgastypus ergänzt (z. B. MgO , BaS usw.).

¹⁾ Es ist das im Grunde genommen eine Betrachtungsweise, die auch als Entwicklungsgeschichte oder Deszendenzlehre in der Biologie angewandt wird.

Unter sich bilden (Be^{++}), Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Ra^{++} entsprechend (O), S, Se, Te, Po wieder eine eutrope Reihe. Betrachten wir zwei Verbindungen wie: NaCl und MgS , so können wir sie also schematisch wie folgt schreiben:



Die beiden Verbindungen unterscheiden sich daher voneinander nur durch die Kernladungen ihrer polaren Bestandteile, während die Elektronensysteme der Hüllregion gleichzählig sind. Die Verbindungen sind selbst homöoster (isoster) zueinander, und die von den Hüllregionen der Ionen ausgehenden räumlichen Wirkungen mögen recht ähnliche sein.

B (= 5), Al (= 13), Sc (= 21), Y (= 39), La (= 57), Ac (= 89) besitzen gegenüber Edelgastypen drei Elektronen im Überschuß. Zur Erzwingung der Homöosterie mit diesen Typen müssen sie sich somit als dreiwertige Elemente, bezw. dreifach positiv geladene Ionen betätigen. In diesem Zustand bilden sie an und für sich wieder eine eutrope Reihe; indessen zeigt die Erfahrung, daß die Verwandtschaftsbeziehungen etwas weniger enge sind als in den vorhergenannten Reihen. Nach Bohr hängt dies damit zusammen, daß nun von 21, 39, 57 und 89 an die Möglichkeit besteht, innere Elektronengruppen auszubilden, das heißt, die über den Edelgastypus hinaus vorhandenen Elektronen können sich an einer inneren Verfestigung des Elektronensystemes beteiligen, wodurch schließlich neue, relativ stabile Typen geschaffen werden. Mit dieser inneren Umformung oder Komplettierung steht es im Zusammenhang, daß ein Teil der nun folgenden Elemente sich deutlich verschiedenwertig betätigen kann. Erste solche innere Komplettierungen sind möglich von den Elementen 21 Sc bis 28 Ni, sowie 39 Y bis 46 Pd und 71 Lu bis 78 Pt.

Das bedeutet, daß den Elektronenzahlen 28, 46, 78 wieder relativ stabile und symmetrische Elektronenkonfigurationen eigen sind, die man sich etwa in folgender Weise auf die Hauptquantenbahnen verteilt denken kann:

Gesamtzahl der Elektronen	Elektronenzahlen für die Bahngruppen					
	I	II	III	IV	V	VI
28	2	8	18			
46	2	8	18	18		
78	2	8	18	32	18	

Wenn das zutrifft, so ist zu erwarten, daß sich Elemente mit den Elektronenzahlen 29 (= Cu), 47 (= Ag), 79 (= Au) wieder einwertig betätigen können, indem sie das Bestreben aufweisen, diese relativ symmetrischen Nebentypen durch Abgabe eines Elektrons zu erreichen. In der Tat ist das, wie wohlbekannt, der Fall. Die Existenz von zweiwertigem Cu, Ag und Au zeigt jedoch, daß es sich hierbei nicht um eine Festigkeit der Elektronenbindung handelt wie beim Edelgastypus. Andererseits ist zu erwarten, daß Cu^{++} , Ag^{++} , Au^{++} gegenüber Cu^+ , Ag^+ , Au^+ wesentlich unsymmetrischer gebaut sind. Cu^+ , Ag^+ , Au^+ bilden unter sich wieder eine eutrope Reihe, die wir als erste Nebenreihe bezeichnen wollen.

Sofort verständlich wird von diesem Gesichtspunkte aus das Verhalten der Elemente Zn, Cd und Hg. Ihre Zweiwertigkeit (Abgabe zweier Elektronen) entspricht der Einwertigkeit von Cu, Ag, Au. Sie bilden eine Nebenreihe zweiwertiger Elemente, wobei schon durch den Umstand, daß Hg auch einwertig auftreten kann, die engere Verwandtschaft zwischen den nur zweiwertigen Elementen Zn und Cd dokumentiert wird.

Aus gleichem Grunde können sich schließlich Ga (31), In (49), Tl (81) (durch Erzwingung der Homöosterie zu den ersten Nebentypen) dreiwertig betätigen.

Es ist daraus ersichtlich, daß der Edelgastypus nicht die einzige erstrebte Elektronenkonfiguration ist; ja es fällt bei weiterem Studium des periodischen Systemes der Elemente sofort auf, daß noch eine fast durchgehende zweite Nebenreihe in Erscheinung tritt. Sie entspricht den Elektronenzahlen 30, 48 und 80. Für Verbindungen von mineralogischer Wichtigkeit kommt hauptsächlich der Typus mit 80 Elektronen in Frage. Er wird von Tl (= 81), Pb (= 82), Bi (= 83) (dazu As (= 33), Sb (= 51)) erstrebt unter Bildung der homöosteren Ionen $Tl^+ = 80$, $Pb^{++} = 80$, $Bi^{+++} = 80$. Wiederum wird es sich um einen gegenüber der Hauptreihe kondensierten Bautypus handeln.

Berücksichtigt man noch die Möglichkeiten von Umgruppierungen unter Bildung relativ haltbarer, wenn auch unsymmetrischer Elektronensysteme innerhalb (seltener außerhalb) der Komplettierungsgruppen, so lassen sich für jede Wertigkeitsreihe unterscheiden: Typen der Hauptreihe (Edelgastypus), der 1. und 2. Nebenreihe, der Komplettierungsgruppen und eventl. anderer, relativ stabiler Konfigurationen. Daß die Verbindungen der nicht zu den Haupt- und Nebenreihen gehörenden Typen besonders gerne gefärbt sind und infolge ihres asymmetrischen Baues der Bestandteile auch paramagnetische Eigenschaften aufweisen, steht zwangsläufig mit der hier nach Bohr entwickelten Vorstellung in Beziehung. Beide Eigenschaften sind Zeichen der nicht zu stabilen Elektronenbindung. Unter sich sind diese Elemente, wie etwa Fe, Co, Ni oder Ru, Rh, Pd oder Os, Ir, Pt meist nahe verwandt. Das gilt dann besonders auch für eine zweite Komplettierungsgruppe von 58 Ce bis 70 Yb, für die Elemente der seltenen Erden. Hier scheint sich zum erstenmal eine neue Elektronengruppe von Total 32 Elektronen ausbilden zu können.

Zusammenfassend gibt nebenstehende Darstellung des periodischen Systemes der Elemente einen Einblick in die wichtigsten Verwandtschaftsverhältnisse. In den mit I, II, III—VIII, 0 bezeichneten Vertikalkolonnen stehen, wenn wir von der Einschaltung der seltenen Erden absehen, die zu (a) Haupt- und (b) erster Nebenreihe gehörigen Elemente der verschiedenen Wertigkeiten senkrecht untereinander. Die Komplettierungsgruppen sind eingerahmt und die teils geringere Verwandtschaft ist dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die vertikalen Trennungslinien fehlen. Die seltenen Erden von 58—70 bilden eine besondere Entwicklungsreihe innerhalb derjenigen, die von 57—78 reicht. Die fettgedruckten Zahlen stellen die Atomnummern, die unter dem Symbol befindlichen Zahlen die Verbindungsgewichte („praktische Atomgewichte“) dar.

Werfen wir noch einen Blick auf die vierwertigen Elemente. C (6) und Si (14) haben gegenüber Edelgastypen vier Elektronen zu viel, bzw. vier Elektronen zu wenig. Sie nehmen durch diese doppelte Beziehung unter allen Elementen eine Ausnahmestellung ein, und es ist wohl nicht zufällig, daß C das wichtigste Element der organischen, Si das wichtigste der anorganischen Verbindungen ist. Es scheint, daß der im neutralen Kohlenstoffatom verwirklichten Konfiguration von 2 Elektronen in einer Bahn und 4 Elektronen in einer zweiten, äußeren eine relativ hohe, tetraedrische Symmetrie zukommt, die von jeher die organische Chemie zur Strukturchemie prädestinierte. Sie wird so hoch sein, daß das 7., 8., 9. und 10. Elektron der Elemente N, O, F, Ne nicht diese Gruppe zu 8 komplettieren, sondern einer neuen Gruppe angehören. Wir müßten also die Bahnen (II) im Edelgastypus unterteilen in eine II_1 - und eine II_2 -Gruppe von je 4 Elektronen. Ebenso hat übrigens Bohr die auftretenden 18-Gruppen in drei Sechserbahngruppen, die auftretenden 32-Gruppen in vier Achterbahngruppen aufgeteilt.

Eine ähnliche Konfiguration wie dem Kohlenstoffatom kommt dem Siliciumatom zu. Beide Elemente sind besonders leicht befähigt, nicht ionogene Bindungen einzugehen, wobei mit anderen Atomen gemeinsame Elektronenbahnen zur Komplettierung der Hülle herangezogen werden dürften.

Tabelle 38. Periodisches System der Elemente

1 H 1,008		Tabelle 38. Periodisches System der Elemente																				2 H 4,00	
I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		0							
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b								
3 Li 6,94		4 Be 9,1		5 B 11,0		6 C 12,00		7 N 14,01		8 O 16,00		9 F 19,00		10 Ne 20,2		18 A 39,88							
11 Na 23,00		12 Mg 24,32		13 Al 27,1		14 Si 28,3		15 P 31,04		16 S 32,06		17 Cl 35,46											
19 K 39,10		20 Ca 40,07		21 Sc 45,1		22 Ti 48,1		23 V 51,0		24 Cr 52,0		25 Mn 54,93		26 Fe 55,84		27 Co 58,97	28 Ni 58,68						
37 Rb 85,45		38 Sr 87,63		39 Y 88,7		40 Zr 90,6		41 Nb 93,5		42 Mo 96,0		43 —		44 Ru 101,7		45 Rh 102,9	46 Pd 106,7						
47 Ag 107,88		48 Cd 112,4		49 In 114,8		50 Sn 118,7		51 Sb 120,2		52 Te 127,5		53 J 126,92					54 X 130,2						
55 Cs 132,81		56 Ba 137,37		57 La 139,0		58 Ce 140,25	59 Pr 140,25	60 Nd 144,24	61 —	62 Sm 150,4	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tu 168,93	70 Yb 173,05					
				71 Lu 175,0		72 Ha	73 Ta 181,5				74 W 183,84	75 —			76 Os 190,0	77 Ir 193,22	78 Pt 195,08						
				81 Tl 204,0		82 Pb 207,2				83 Bi 208,98		84 Po 210,0		85 —				86 Em(Nt) (222)					
87 —		88 Ra 226,0		89 Ac (227)		90 Th 232,15		91 Pa (230)				92 U 238,02											

Ti 22 und Zr 40 besitzen 4 Elektronen mehr als ein Edelgastyp und 6 Elektronen weniger als ein Typ der 1. Nebenreihe; für Ce 58 und Th 90 gilt nur das erstere, während Ge 32, Sn 50 und Pb 82 gegenüber einem Edelgastypus 4 Elektronen fehlen. Ti, Zr, Ce gehören Komplettierungsgruppen von Elementen an, die noch andere, vierwertig sich betätigende Elemente enthalten.

Die Eigenschaft, die bei vierwertigen Elementen zutage tritt, nicht ionogene Bindungen zu bilden, tritt noch schärfer in Erscheinung bei den Elementen, die gegenüber relativ stabilen Konfigurationen weniger unterschüssige als überschüssige Elektronen aufweisen. Die den Kationen gegenüberstehenden Anionen sind ja sehr häufig relativ komplexe Radikale. Es ist schon erwähnt worden, daß auch in diesem Falle die morphologische Betrachtungsweise anwendbar ist, wenn man annimmt, daß gewisse Elektronenbahnen in enger Beziehung zu mehreren Atomkernen stehen. Das gilt beispielsweise für das Ion SO_4^{--} . Dem S-Atom mit der Ordnungszahl 16 fehlen zur Ergänzung auf 18 (Argontypus) zwei Elektronen, zum Abbau auf den Neontypus

sind 6 Elektronen im Überschuß vorhanden. Die 4 Sauerstoffatome mit den Ordnungszahlen 8 haben $4 \cdot 2 = 8$ Elektronen zu wenig gegenüber dem Neontypus. Sind nun dem S-Atom und den 4 O-Atomen 8 Elektronen gemeinsam, so muß eine relativ stabile, doppelt negativ geladene Atomgruppe entstehen. Selbstverständlich werden dann S und O_4 fester miteinander verbunden sein, etwa so, daß sie im Kristallgebäude eigene Schwingungen als Ganzes ausführen können (siehe Seite 471).

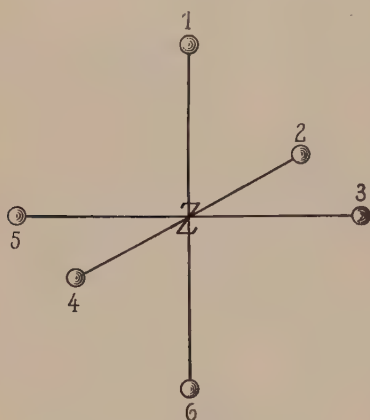


Fig. 459. Zentralatom mit Koordinationszahl 6.

Um die Molekül- und Atombindungen voll verstehen zu können, muß jedoch ein weiteres, zuerst von A. Werner gefundenes Prinzip von gleichfalls morphologischer Art erwähnt werden. Das, was es aussagt, kann unter dem Namen der Lehre von den Koordinations-

verbindungen zusammengefaßt werden.

Zwei Verbindungen von heteropolarem Charakter wie SiF_4 und HF können, wie die Chemie lehrt, zu einer komplexen Verbindung zusammentreten, da den Elementen oder Atomgruppen gewissermaßen das Bestreben eigen ist, als Zentralatome oder Zentralkomplexe sich möglichst umfassend und gleichmäßig mit anderen Bestandteilen zu umgeben. Wie sich in den Atomen gerne Elektronenkonfigurationen einer bestimmten Elektronenzahl herausbilden, so auch ebensolche Atomkonfigurationen in den Radikalen und Molekülen. Ja, es sind die gleichen Zahlen 4, 6 und 8, die den Bau dieser Atomkomplexe weitgehend beherrschen. Man nennt die maximale Zahl der in solchen Verbindungen höherer Ordnung ein Zentralatom direkt umgebenden Atome oder Atomgruppen die Koordinationszahl; sie ist für die meisten Elemente 6, für einige wie B, C, N, O, F, H scheint sie 4, für andere, wie Mo, Os, Th 8 zu sein. So bildet sich in dem oben erwähnten

Beispiel aus SiF_4 und 2 HF die Verbindung $[\text{SiF}_6]\text{H}_2$, in der nun ein komplexes Radikal $[\text{SiF}_6]$ die für Si maximale Koordinationszahl 6 veranschaulicht. Die am zentralen Atom sitzenden Atome oder Komplexe heißen in erster Sphäre (F in $[\text{SiF}_6]$), die andern in zweiter Sphäre (H in $[\text{SiF}_6]\text{H}_2$) gebunden.

Das wesentliche an dieser Auffassung der Molekularkonstitution ist die Existenz von Zentralatomen und die Unterscheidung zwischen direkter und indirekter Bindung an diesen Zentralatomen.

Das häufige Auftreten der maximalen Koordinationszahl 6 läßt bei den Koordinationsverbindungen eine besonders einfache strukturelle Anordnung um das Zentralatom erwarten. A. Werner hat durch das Studium der möglichen Isomerieerscheinungen gezeigt, daß häufig eine der Fig. 459 entsprechende Molekularstruktur um das Zentralatom anzunehmen ist.

Z = Zentralatom, 1, 2, 3, 4, 5, 6 = die Koordinationsvalenzstellen; sie stellen die Ecken eines Oktaeders dar, dessen Zentrum in Z liegt. Die Chemiker nennen daher dieses Schema das Oktaederschema. Vom kristallographischen Standpunkte aus ist diese Bezeichnung unglücklich. Wir wollen, da 1, 2, 3, 4, 5, 6 um Z wie Hexaederflächen gruppiert sind, von einem Hexaederschema sprechen. In einem Komplex $[\text{Z}_{\text{A}_2}^{\text{B}_2}]$ sind dann zwei prinzipiell verschiedene räumliche Anordnungen denkbar.

B kann 1—6 oder 2—4 oder 5—3 sein: Trans-Form;

B kann 1—2 oder 1—3 oder 1—4 oder 1—5 oder 2—3 oder 3—4 oder 4—5 oder 5—2 oder 6—3 oder 6—4 oder 6—5 oder 6—2 sein: Cis-Form.

In einem Komplex $[\text{Z}_{\text{A}_3}^{\text{B}_3}]$ ist z. B. das 1, 2, 3-Salz (A oder B = 1, 2, 3) die Cis-Form, das 1, 2, 6-Salz die Trans-Form.

Es treten also auch bei der Bildung komplexer Moleküle gewisse Bauprinzipien hervor, indem sich möglichst symmetrische Atomkomplexe herauszubilden trachten. Die Komplexe können dann zu weiteren, höheren Gebilden ineinandergeschachtelt werden, indem solche Komplexe gewissermaßen für einfache Atome stellvertretend fungieren.

So entspricht dem $[\text{SiF}_6]\text{H}_2$ eine Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, bei der um das Zentralatom 6 Komplexe NH_3 gruppiert sind. Verschiedenartig sind die um das Zentralatom gruppierten Komplexe beispielsweise in der Verbindung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{(\text{NH}_3)_5}\text{Cl}_3$.

Es können nun auch bei weiterer Addition durch Austausch Teile, die in erster Sphäre gebunden waren, aus dem Zentralkomplex austreten und in die zweite Sphäre übertreten. Eine bekannte Reaktion dieser Art ist

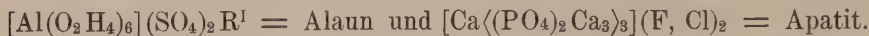


Man nennt solche Verbindungen Einlagerungsverbindungen.

Ist bei einer Verbindung die maximale Koordinationszahl erfüllt und dennoch ein gewisser Restbetrag an chemischer Affinität vorhanden, so können in zweiter Sphäre auch ganze Moleküle gebunden werden. Ein Beispiel findet man beim



Andere sogenannte Doppelsalze geben sich als gewöhnliche Komplexverbindungen zu erkennen, wie

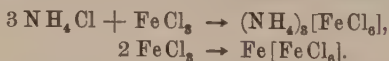


Weiterhin sind auch mehrkernige Koordinationsverbindungen bekannt, wobei zwei oder mehr als Zentralstellen fungierende Atome durch sogenannte Brückenbindung verbunden sind. Zwei Radikale können beispielsweise über eine Oktaederecke miteinander verbunden sein (einfache Brücke); oder sie haben je eine Oktaederkante (zwei Brücken) oder eine Oktaederfläche (drei Brücken) gemeinsam.

Vom mineralogischen Gesichtspunkte aus gilt die Chemie der Silikate als Prüfstein jeglicher Theorie über Molekularkonstitution. Wenn man die vielen Versuche prüft, den Silikatmolekülen in der Lösung Konstitutionsformeln zuzuschreiben, und sie mit den Ergebnissen vergleicht, zu denen *J. Jakob* auf Grund der *Wernerschen* Koordinationstheorie gelangt ist, so ist (wenn auch in Einzelfällen manches sich noch ändern wird) kein Zweifel, daß die Silikate als Koordinationsverbindungen gut erklärt werden. Dieser Autor nimmt in der Hauptsache folgende Radikale von Si an:

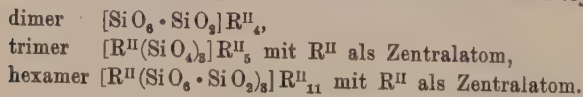


Diese Radikale können weiterhin SiO_2 -Gruppen anlagern, und die entstehenden Moleküle können sich polymerisieren, wobei die verschiedensten Atome, wie Si, Al, Mg, Fe Zentralatome von Koordinationsverbindungen werden. Die Polymerisation ist ja nur ein Spezialfall der Komplexsalzbildung, wie folgendes Beispiel zeigt, das zugleich die Mischbarkeit der beiden Substanzen in festem Zustand verständlich macht.



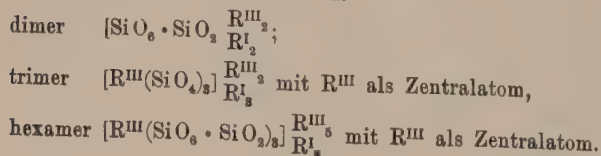
Auf diese Weise ist in der Tat eine Klassifikation der Silikatverbindungen möglich, und die Frage wird in der Hauptsache zu der, ob sich jeder Kristallart vor der Kristallisation ein bestimmtes polymeres Molekül zuordnen läßt.

Berücksichtigt man, daß $(\text{SiO}_4)_2$ sich in $[\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2]$ umlagern kann, so würde man für $[\text{SiO}_4]\text{R}^{\text{II}}_2$ folgende Konstitutionsformeln der Polymeren erhalten:

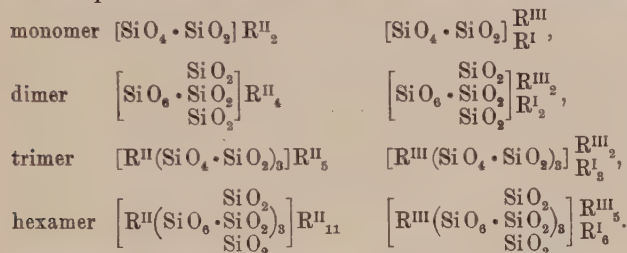


Es handelt sich um olivinartige Moleküle, die teils direkt dem Mineral Olivin zugrunde liegen, teils als Bestandteile in Glimmer usw. eingehen.

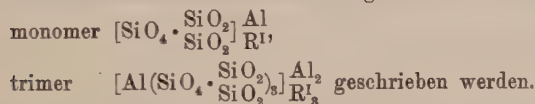
Entsprechend würde $[\text{SiO}_4]\text{R}^{\text{III}}_1$ zu



Derartige Verbindung (z. B. Carnegieit, Nephelin, Glimmer) treten tatsächlich in verschiedenen Modifikationen und Mischkristallen auf, denen sich vielleicht die einzelnen Polymerisationszustände zuordnen lassen. Aus den Orthosilikaten lassen sich die höher silifizierten Formen durch SiO_2 -Anlagerung ableiten. Diese Auffassung steht mit Experimenten, die vom Verfasser ausgeführt wurden, in Übereinstimmung. Es wird sich SiO_2 nur bis zu einer bestimmten Maximalzahl anlagern lassen, und dies wird wiederum die Stärke der Polymerisation beeinflussen. Für die sogenannten Metasilikate und die ihnen entsprechenden Ferri- und Alumosilikate würde man etwa erhalten:



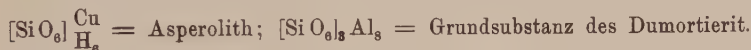
Zu den höchstsilifizierten Molekeln gehören die Feldspatmolekeln. Sie müßten



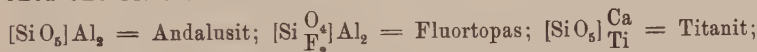
In einer Arbeit hat *Jakob* unter Berücksichtigung der Umwandlungserscheinungen einigen wichtigen Silikaten folgende Konstitutionsformeln zugeschrieben.

1. Silikate mit einfachen Kieselsäureionen

Hexa-oxo-silikate:



Penta-oxo-silikate:

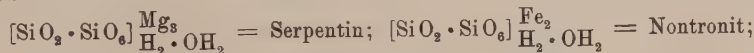


Tetra-oxo-silikate:

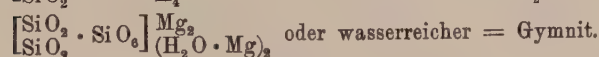
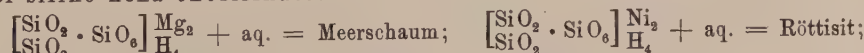


2. Silikate mit komplexen Kieselsäureionen

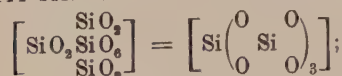
Mono-siliko-hexa-oxosilikate:

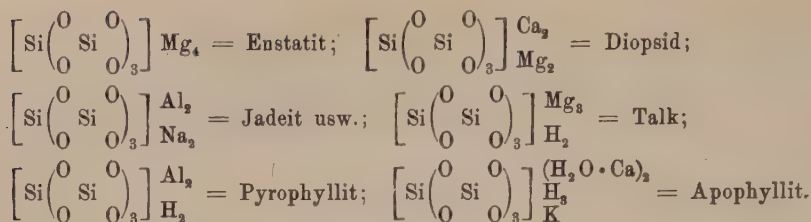


Di-siliko-hexa-oxosilikate:

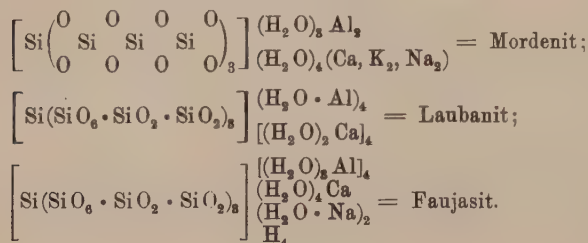


Tri-siliko-hexa-oxosilikate:



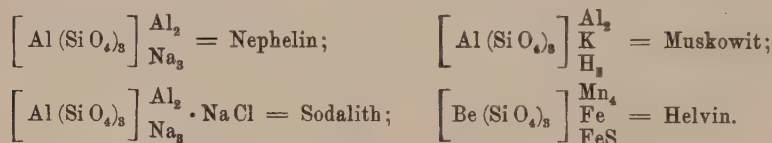


Höher silizierte Hexaoxosilikate: Etwa

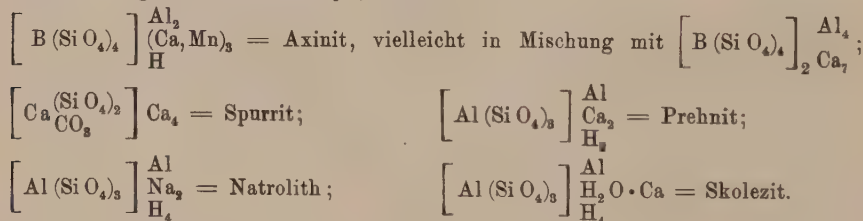


3. Silikatosalze

Tetra-oxo-silikatosalze:



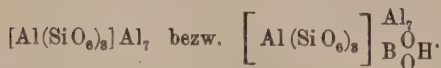
Ebenso Paragonit, Nosean, Hauyn, Danalith usw.



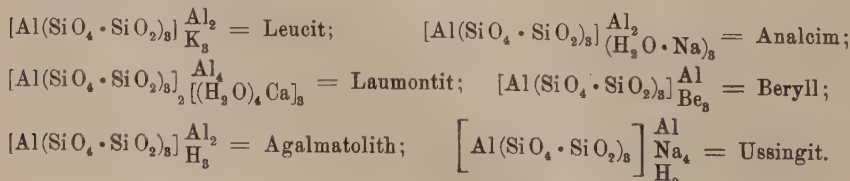
Penta-oxo-silikatosalze:



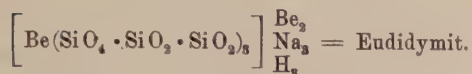
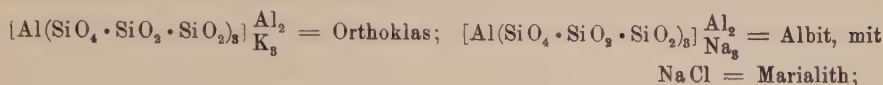
Hexa-oxo-silikatosalze: Vielleicht befinden sich im Dumortierit Molekeln:



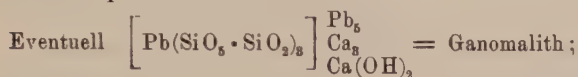
Trisiliko-tetraoxo-silikatosalze:



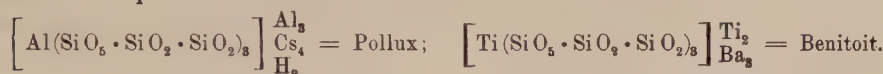
Hexasiliko-tetraoxo-silikatosalze:



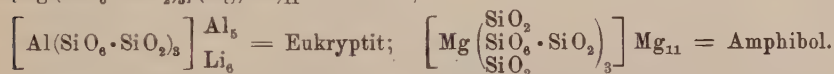
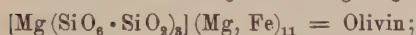
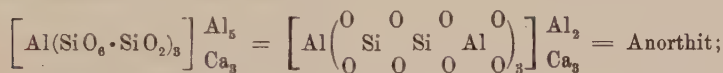
Trisiliko-pentaoxo-silikatosalze:



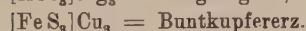
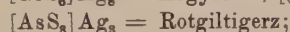
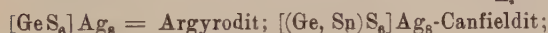
Hexasiliko-pentaoxo-silikatosalze:



Von Hexaoxo-silikatosalzen:



Wie die Sulfosalze nach dieser Theorie konstitutionell zu schreiben wären, geht aus folgenden, von *Jakob* und *Weinland* erwähnten Beispielen hervor:



In Analogie müßte dem Kryolith die Formel $[\text{AlF}_6]_{\text{Na}_3}$ zukommen.

Die Formeln beziehen sich indessen stets auf das hypothetisch in der Lösungsphase vorhandene Molekül, dem die beigeschriebene Kristallart als stöchiometrisch gleichwertig zugeordnet werden kann. Es handelt sich also um die Bildung in sich abgeschlossener, endlicher Komplexe, eigentlicher Moleküle oder Ionen, denen in gasförmigen und flüssigen Phasen gewisse mittlere freie Weglängen der Bewegung und gewisse Wirkungssphären zukommen.

Die Chemie, die durch Verwendung der Strukturformeln schon von jeher das Bedürfnis gefühlt hat, der Morphologie der Moleküle ihre besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, ist also zu einem großen Teil Strukturlehre geworden, die sich mit einer ersten Etappe des Aufbaues der Materie befaßt, der Bildung von Ionen und Molekülen aus in sich schon komplexen Systemen, den Atomen. Aber damit hat das Aggregierungsvermögen der Materie sein Ende noch nicht erreicht. Wir haben ja gesehen, wie die Struktur der Kristalle uns einen außerordentlich gesetzmäßigen Aufbau der Materie zeigt, der dadurch, daß dem Gebilde an sich unbegrenzte Größe zukommen kann, die Möglich-

keit gibt, physikalische Richtungsunterschiede, die jedem aus diskreten Teilchen gebildeten Aggregat anhaften, direkt festzustellen.

Es sind nun zwei Punkte, die es von vornherein zur Gewißheit machen, daß zwischen den kurz erläuterten Prinzipien und den für die Kristallstruktur maßgebenden Grundsätzen engere Beziehungen vorhanden sind. Einerseits haben wir gesehen, wie aus der Atomkonstitution sich schon weitgehende Folgerungen für die Bildung der chemischen Verbindungen ableiten lassen, die auf die Wirksamkeit weitreichender einheitlicher Gesetzmäßigkeiten schließen lassen, andererseits ist wohl bekannt, daß die Chemiker die Kristallisationsversuche immer zur Bestätigung ihrer Ansichten über den Bau der Moleküle herbeigezogen haben, was nur möglich ist, wenn zwischen dem kristallinen Zustand und der möglichen Molekülbildung im flüssigen und gasförmigen Zustand enge Beziehungen herrschen.

Welcher Art diese Beziehungen bei zunächst heteropolaren Verbindungen sein können, zeigt am besten eine nähere Betrachtung der Struktur von Steinsalz. Die Analyse dieser Kristallart ergibt das stöchiometrische Verhältnis 1 Na : 1 Cl. Wir sagen, daß wir es mit einer heteropolaren Verbindung NaCl zu tun haben, bei der Na als positiv einwertiges, Cl als negativ einwertiges Ion auftritt. In verdünnten wässrigen Lösungen müssen wir bekanntlich annehmen, daß das Molekül NaCl völlig dissoziiert, das heißt in seine für sich beweglichen Ionen aufgespalten ist. Indessen zeigen physikalisch-chemische Untersuchungen, daß in konzentrierten Lösungen bereits eine Beeinflussung der Ionen unter sich und mit den Bestandteilen des H_2O erkennbar wird, und es ließe sich denken, wenn es auch in diesem Falle nach *Debye* nicht nötig erscheint, daß höhere Komplexe nach dem Schema der Koordinationsverbindungen, wie Ionen $[Na(OH_2)_6]^+$, sich vorübergehend bilden. Betrachten wir nun die Struktur des Steinsalzkristalles (Fig. 124). Um jedes Na-Ion finden wir nach dem Seite 485 erwähnten „Hexaederschema“ der Koordinationsverbindungen 6 Cl-Ionen in 6 gleichen, aufeinander senkrecht stehenden Abständen gruppiert, und alle Cl-Ionen sind ihrerseits in dieser Weise von Na-Ionen umgeben. Bei der Kristallisation des Steinsalzes ist somit das gleiche Prinzip wirksam, das wir schon bei der Bildung molekularer Koordinationsverbindungen kennen lernten, nur daß jetzt beide polaren Bestandteile von NaCl zu Koordinationszentren werden. Die gesetzmäßige Aggregierung hat ihren Höhepunkt erreicht. Zunächst bilden sich aus Na und Cl die stabilen Elektronenkonfigurationen von Na^+ und Cl^- . Wenn auch jedes dieser Ionen nur ein anders geladenes Ion völlig zu binden vermag (Elektronenaustausch), so zeigt es nun bei der Kristallisation das Bestreben, seine maximale Koordinationszahl zu betätigen, das heißt relativ hochsymmetrische Atomkonfigurationen zu bilden. Die 6 um jedes Ion gruppierten, entgegen-

gesetzt geladenen Ionen gleicher Wertigkeit können aber naturgemäß nicht abgesättigt sein, sie müssen daher selber weitere Valenzkräfte ausstrahlen, die sich darin äußern, daß jedes von ihnen selber zum Koordinationszentrum wird. Ein neuer Typus von Verbindungen ist entstanden, der Kristalltypus. Er muß sich von den Molekularverbindungen durch einen wesentlichen Punkt unterscheiden. Dem ganzen Aufbau nach kann das so gebildete System nämlich nie abgeschlossen sein. Die Hinzufügung eines Teilchens entspricht der Hinzufügung eines neu sich betätigenden Koordinationszentrums. Der Bildungsprozeß wird zu einem Wachstumsprozeß, der bei genügender Materialzufuhr kein Ende erreicht, das heißt zu

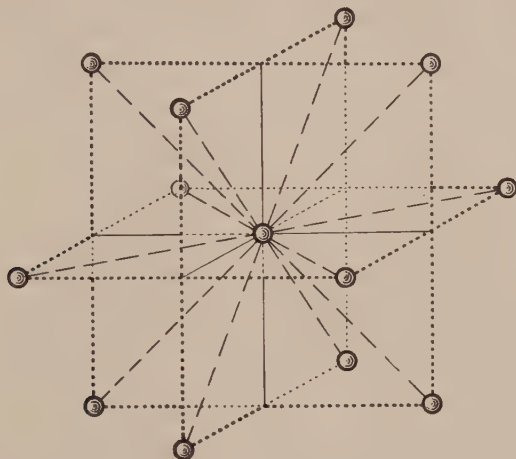


Fig. 460. Schema des Baues mancher Elemente.

makroskopisch erkennbaren homogenen Gebilden, eben den Kristallen, führt, deren Oberflächenschichten immer unabgesättigt bleiben. Andererseits sind es offenbar gleiche elektrostatische Kräfte wie in den heteropolaren, molekularen Verbindungen, die den Zusammenhalt dieses ganzen Gebäudes bedingen, und die stöchiometrischen Verhältnisse müssen auf das Innere bezogen denen der Moleküle entsprechen.

Das Hexaederschema ist natürlich nicht das einzige Schema, das bei der Stabilisierung zu Kristallen die Anordnung bestimmt. Zunächst werden sich schon mit der Eigensymmetrie der Zentralgruppe die Länge der Abstände und die Größe der Winkel α , β , γ verändern können.

Der aus CO_2 und Ca aufgebaute Calcit besitzt beispielsweise $\alpha = \beta = \gamma = 101^\circ 55'$. $a = b = c = c' = b' = c'$ und kristallisiert infolgedessen rhomboedrisch. In anderen Fällen werden die Winkelgleichheit oder die Gleichheit der 6 Abstände oder gar beide Beziehungen nicht mehr erfüllt sein.

Bei Elementen findet man auch oft eine Anordnung von 12 Atomen in gleichen Abständen um ein Atom, so etwa wie es Fig. 460 zeigt (Kristallisation in allseitig-flächenzentrierten Würfeln).

Andererseits sind Gruppierungen in der Vier- und Achtzahl nicht selten. In Zinkblende (siehe Fig. 465) ist beispielsweise jedes Zn-Atom von 4 S-, jedes S-Atom von 4 Zn-Atomen umgeben (Fig. 461). Es ist die Anordnung nach dem Tetraederschema mit dem jeweiligen Zentrum im Schwerpunkt des Tetraeders, den 4 Außenstellen in den Ecken. Dasselbe gilt für die Anordnung der Kohlenstoff-Atome im Diamanten.

Wolfram kristallisiert nach dem Oktaederschema. Jedes W-Atom kann als Zentrum eines Würfels aufgefaßt werden, dessen 8 Ecken ebenfalls mit W-Atomen besetzt sind.

Wieder andere Gruppierungen müssen in Verbindungen vom Charakter CaF_2 auftreten, wenn jedes Ca- und jedes F-Atom als Koordinationszentrum wirksam ist. Dabei umgibt sich jedes Ca-Ion mit 8 F-Ionen, jedes F-Ion mit 4 Ca-Ionen.

Es wird eine besondere Aufgabe sein, die verschiedenen Bautypen zu untersuchen. Dabei zeigen sich genau wie in der Atom- und Molekülmorphologie besonders

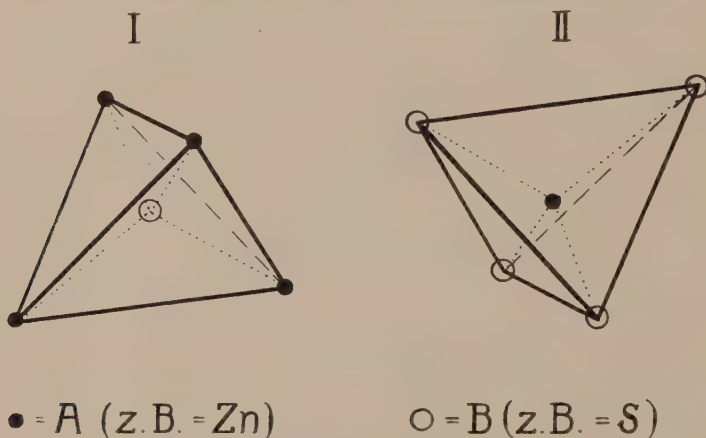


Fig. 461. Strukturschema von Zinkblende.

häufige, bevorzugte Bauschemata. Sie werden, wie schon oben erwähnt, durch die Eigensymmetrie der Baubestandteile oder Baugruppen modifiziert, und die Verwandtschaftslehre der Kristallstruktur wird sich an die Verwandtschaftslehre der Elemente und Molekülverbindungen anzuschließen haben.

Aber auch die verschiedenen Bindungsarten, die wir für die Molekülverbindungen kennen lernten, werden sich in Kristallverbindungstypen wieder vorfinden müssen. Die Elektronenbahnen der heteropolaren Bestandteile werden sich zunächst gegenseitig beeinflussen können, wodurch Deformationen auftreten. Gruppen oder das ganze Molekül können durch gemeinsame Elektronenbahnen in sich verfestigt sein und nur als Ganzes, oder als Ganzes und in den Teilen als Koordinationszentren, für den Kristallaufbau fungieren. Es ergibt sich schließlich der Übergang zu den homöopolaren Kristallverbindungen. Andererseits können durch gegenseitige gleichmäßige Beeinflussung im allseitig wirksamen Kristallfeld ursprünglich im Molekül vorhandene engere Gruppierungen gelockert werden und zu einer mehr homogenen Atomverteilung führen.

Immer aber werden die morphologischen Vorstufen der zur Kristallisation befähigten Moleküle oder der Ionen von entscheidendem Einfluß auf den Kristallbauplan sein.

Die gesamte Lehre von den Kristallen, oder wie wir, um uns noch deutlicher auszudrücken, sagen können, die Lehre von den Kristallverbindungen steht demnach mit der Atomphysik und der Molekularchemie im engsten Zusammenhang. Insbesondere die Lehre von der Verwandtschaft der Kristallarten untereinander und die Lehre vom Wachstum und von der Auflösung der Kristalle, bezw. ihrer äußeren Morphologie, müssen unter steter Berücksichtigung des einleitend über Atom- und Molekularkonstitution Gesagten abgehandelt werden. Diesen zwei wichtigen Kapiteln wollen wir uns nun zuwenden.

Vergleichen wir die verschiedenen Kristallarten miteinander, so ergeben sich zwischen manchen von ihnen sehr enge Beziehungen genau so, wie wir solche zwischen den Elementen und den Verbindungstypen gefunden haben. Es sind besonders zwei Erscheinungen, die als extreme Fälle dieser Verwandtschaftslehre seit mehr als 100 Jahren das Interesse der Mineralogen in Anspruch genommen haben. Einerseits finden wir Kristallarten von bauschal gleicher chemischer Zusammensetzung aber verschiedenem Bau, verschiedener Struktur und infolgedessen verschiedenem morphologischen, physikalischen und chemischen Verhalten. Diese Phaenomene, die mit den Isomerie- und Polymerieerscheinungen der Molekularchemie vergleichbar sind, werden unter dem Begriff des Polymorphismus oder der Vielgestaltigkeit ein und derselben Substanz zusammengefaßt. Andererseits lassen sich chemisch verschiedene Substanzen erkennen, die strukturell so ähnlich gebaut sein müssen, daß nicht nur enge Beziehungen im physikalischen und chemischen Verhalten auftreten, sondern auch die kristallographisch-morphologischen Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung aufweisen. Manchmal ist es erst durch genaue Winkelmessungen möglich, kleine Verschiedenheiten in der äußeren Morphologie zu entdecken, ja diese können innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Man spricht in solchen Fällen von einem Isomorphismus, einer Gleichgestaltigkeit und will damit die besonders enge morphologisch-strukturelle Verwandtschaft zwischen Kristallarten verschiedener Zusammensetzung zum Ausdruck bringen.

2. Die Polymorphie

Wir betrachten zunächst die Erscheinungen der von *E. Mitscherlich* entdeckten Polymorphie oder des Polymorphismus. Zwei oder mehrere verschiedene Kristallarten, verschieden in ihrem morphologischen und physikalisch-chemischen Verhalten, können die gleiche Bauschalzusammensetzung aufweisen. Es liegt ihnen die gleiche chemisch-stöchio-

metrische Formel, die analytisch-chemisch gleiche Substanz zugrunde. Man sagt dann von der betreffenden Substanz, die zwei-, drei-, vierfach verschieden kristallisieren kann, sie sei di-, tri-, oder tetramorph, allgemein polymorph. Die einzelnen Kristallarten heißen Modifikationen dieser Substanz.

Die Erscheinungen müssen wir vom strukturellen und physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachten.

a) Strukturelle Beziehungen zwischen den einzelnen Modifikationen einer Substanz

Wie Isomerie und Polymerie die Ionen- und Molekularchemie zur Berücksichtigung morphologischer Elemente zwingen, so sind die Erscheinungen der Polymorphie der beste Beweis dafür, daß ohne strukturelle Betrachtungen die Eigenschaften der Kristallarten nicht verstanden werden können. Denn dadurch wird dargetan, daß die bauschal-chemische Zusammensetzung nicht zur Charakterisierung einer Kristallart genügt; wesentlich erscheint die Art und Weise, in der die einzelnen Bestandteile miteinander verbunden sind, die Konstitution oder Struktur. Polymorphie bedeutet, daß letztere bei gleichem stöchiometrischen Verhältnis der an einer Kristallverbindung teilnehmenden Atome eine verschiedene sein kann. Wenn wir uns fragen, warum dies möglich ist, so müssen wir besonders dreierlei im Auge behalten: 1. Wenn auch bei der Aggregierung der Materie gewisse Bauformen als ausgezeichnete erkennbar sind, schließt dies nicht aus, daß verschiedenartige Anordnungsschemata auftreten können; zudem ergibt die Räumlichkeit der Konfiguration bei prinzipiell ähnlichem Bau einen gewissen Spielraum der Orientierungsmöglichkeiten, der in der Molekularchemie als Isomerie bezeichnet wird. 2. Das Bestreben, Aggregate höherer Ordnung zu bilden, Koordinationszentren entstehen zu lassen, führt in der Molekularchemie zur Polymerisation. Es erscheint durchaus im Bereich des Möglichen, daß verschiedenem Polymerisationsgrad in der Lösung oder im Dampf verschiedene Bautypen bei der Ausgestaltung zum Kristallgebäude entsprechen, denn es wird die bereits vorliegende Konstitution für die neu sich bildende von Einfluß sein. 3. Der Bau der für die Kristallisation in Betracht kommenden Ionen und Baugruppen ist selbst eine Funktion von Temperatur und Druck, das heißt, die von den Teilchen ausgehende Kraftwirkung (das Kraftfeld) ändert sich mit den äußeren Bedingungen. Das wird zur Folge haben, daß in Abhängigkeit von diesen äußeren Verhältnissen verschiedene Kristallstrukturen ausgezeichnete Zustände darstellen können.

Über die zwischen verschiedenen Modifikationen einer Substanz erkennbaren Beziehungen struktureller Art sollen zunächst einige Beispiele orientieren.

Es ist kein Zufall, daß unter den kristallisierten chemischen Elementen diejenigen der Komplettierungsgruppen (siehe Seite 481) sowie die von nicht metallischem Charakter (so z. B. auch viele der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig auftretenden Elemente) besonders ausgeprägt Polymorphie aufweisen. Die ersteren werden an sich verschiedene Bahnkonfigurationen der Elektronen ausbilden können, und die letzteren neigen zu verschiedenartigen homöopolaren Aggregierungen, die schon variable Polymerisation im molekularen Zustand zur Folge haben.

Die Art und Weise, wie man sich in metallisch leitenden Kristallen die Bindungsverhältnisse vorzustellen hat, ist noch nicht abgeklärt. Indessen besteht kein Zweifel, daß hier sehr lose gebundene Elektronen

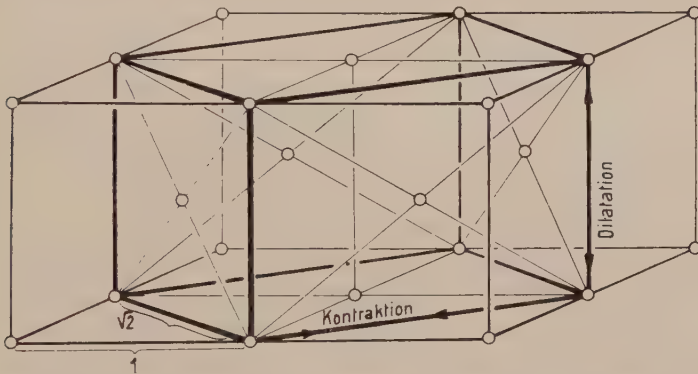


Fig. 462. Umwandlung des kubisch innenzentrierten Gitters in das kubisch flächenzentrierte Gitter (z. B. Eisen bei 860°).

vorkommen. Sie müssen für die besondere elektrische Leitfähigkeit verantwortlich gemacht werden und können offenbar nicht mehr einzelnen Atomkernen vollgültig und eindeutig zugerechnet werden. Wie sie mit den restierenden positiv geladenen Atomgebilden im einzelnen am Zusammenhalt des ganzen Kristallgebäudes beteiligt sind, bleibt noch fraglich. Verschiedene metallische Modifikationen weisen mit Sicherheit Fe, Co und Ni auf. Von Eisen werden auf Grund thermochemischer und physikalischer Untersuchungen vier verschiedene Modifikationen angenommen, die alle kubisch kristallisieren. Sie entsprechen verschiedenen Temperaturgebieten und lassen sich beim Erhitzen und Abkühlen ineinander überführen. Die röntgenographischen Bestimmungen machen es wahrscheinlich, daß nur zwei verschiedene Atomschwerpunktsanordnungen vorkommen. Bei Temperaturen bis etwa 860° (α - und β -Eisen) und von etwas über 1400° bis zum Schmelzpunkt (δ -Eisen) bilden die Atomschwerpunkte kubisch innenzentrierte Gitter, im dazwischen liegenden Intervall ist eine Modifikation (γ -Eisen) bekannt

mit Anordnung der Schwerpunkte in flächenzentrierten Würfeln. Ein von den Metallographen bei ca. 750° angenommener Umwandlungspunkt (von sogenanntem α - in β -Fe) konnte strukturell nicht erkannt werden. Die Dichten der verschiedenen Modifikationen sind wenig voneinander verschieden, indessen besitzt das γ -Eisen erheblich größeren Ausdehnungskoeffizienten als das α -Eisen. Wie lassen sich nun zwei scheinbar so verschiedene Baupläne wie innen- und flächenzentrierte Würfel in einfache Beziehung zueinander bringen? Die Fig. 462 zeigt, daß wir bei kubisch innenzentrierter Anordnung ohne weiteres höhere Gitterkomplexe von tetragonalen Symmetrie heraus schneiden können, die allseitig flächenzentriert sind. Bezeichnen wir die Kantenlänge des innenzentrierten Würfels mit 1, so wird die Basiskante dieses tetragonalen Körpers zu $\sqrt{2}$, während die Höhe 1 bleibt. Der Inhalt ist also doppelt so groß wie der Inhalt des Würfels. Vom tetragonalen Prisma gelangen wir zum Würfel durch eine Deformation. Soll diese ohne Volumänderung verlaufen, so läßt sich aus der Kantenlänge des ursprünglich innenzentrierten Würfels die resultierende Kantenlänge des flächenzentrierten Kubus berechnen. Sie muß sich zu jener verhalten wie $\sqrt[3]{2} : 1 = 1,2599 : 1$. Nun wurde für innenzentriertes α -Eisen die Länge der Kante des Elementarwürfels zu 2,86 bis 2,901 Å, für flächenzentriertes γ -Eisen bei 1100° zu 3,63 Å bestimmt, während das innenzentrierte δ -Eisen bei 1425° als Kantenlänge 2,93 Å aufweist. Es gelang bei der gleichen Temperatur noch vorhandenes γ -Eisen auszumessen mit der Würfelkantenlänge von 3,68 Å. Das auf gleiche Temperatur sich beziehende Verhältnis der Kantenlängen von flächenzentriertem und innenzentriertem Würfel ist $\frac{3,68}{2,93} = 1,256$, d. h. es ist innerhalb der Fehlergrenzen mit demjenigen identisch, das sich ergeben müßte, wenn die Umwandlung dem oben geschilderten Vorgang entspricht.

Die beim Übergang von α - bzw. β -Eisen in γ -Eisen (und von diesem in δ -Eisen) auftretende Deformation muß naturgemäß eine Ursache haben. Diese kann bei diesem elementaren Kristallgitter nur in einer Änderung der inneren Konfiguration der Atome oder der gegenseitigen Orientierung liegen. Bei der Deformation treten, wie die Fig. 462 unmittelbar abzulesen gestattet, folgende Änderungen auf. Eine Tetragyrenerichtung (Richtung der Würfelkanten) bleibt erhalten, die zwei anderen werden zu Richtungen von Digyren (Flächendiagonalen des neuen Würfels). Also kristallographisch ausgedrückt:

$$[001] \rightarrow [001]; [100] \rightarrow [\bar{1}10]; [010] \rightarrow [110].$$

Die ursprünglichen Digyrenrichtungen werden teils zu Tetragyren-, teils zu $[112]$ -Richtungen:

$$\begin{aligned} [110] &\rightarrow [100]; [\bar{1}10] \rightarrow [010]; [101] \rightarrow [1\bar{1}2]; [\bar{1}01] \rightarrow [\bar{1}12]; \\ [011] &\rightarrow [112]; [0\bar{1}1] \rightarrow [\bar{1}\bar{1}2]. \end{aligned}$$

Die ursprünglichen Richtungen der Körperdiagonalen (Trigyrenrichtungen) nehmen nun die Lagen von Digyrenrichtungen ein:

$$[111] \rightarrow [101]; [\bar{1}\bar{1}1] \rightarrow [\bar{1}01]; [1\bar{1}\bar{1}] \rightarrow [0\bar{1}1]; [\bar{1}11] \rightarrow [011].$$

Der ganze Komplex dieser Orientierungsänderungen läßt sich durch eine Drehung der Atome um Beträge von 45° um die erhalten gebliebene Tetraggyrenrichtung verständlich machen; bleibt dabei die Atomsymmetrie erhalten, so muß die Deformation zum wiederum kubischen Gitter notwendig daraus folgen. Naturgemäß kann auch nur eine Drehung von Elektronenbahnen relativ zueinander, ohne den Atomkern, in Frage kommen. Solche Drehungen sind jedoch nur dann von Einfluß auf die Gitterbildung, wenn das Atom bestimmte Eigensymmetrie, die von der Kugelsymmetrie verschieden ist, aufweist. Das Vorhandensein der Modifikationsänderung mag daher indirekt als ein Beweis betrachtet werden, daß für den Kristallaufbau das Atom als bestimmt struiertes Gebilde in Betracht zu ziehen ist.

Mit einer anderen strukturellen Beziehung macht uns die Betrachtung der zwei bekannten Modifikationen von gediegenem Kobalt be-

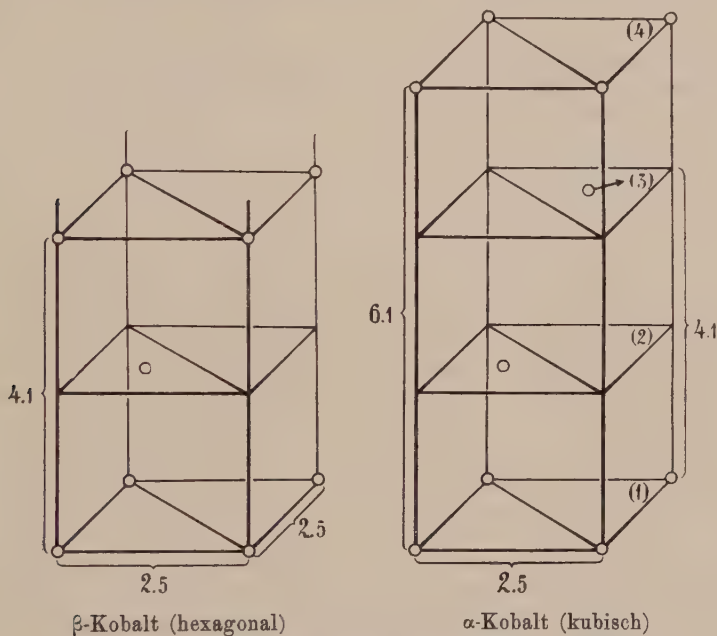


Fig. 463. Struktur der beiden Modifikationen von Kobalt.

kannt. Sogenanntes α -Co kristallisiert kubisch holodrisch, die Atomschwerpunkte bilden flächenzentrierte Gitter. β -Kobalt kristallisiert hexagonal. Betrachten wir ein Parallelepiped mit a_1 , a_2 , c des hexagonalen Koordinatenkreuzes als Kantenrichtungen, so finden sich Atomschwerpunkte außer in den Ecken noch in $[\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}]$, das heißt, eine der trigonalen Säulen, in die das Elementarparallelepiped zerfällt, ist innen zentriert. Nun können wir zu Vergleichszwecken versuchen, aus der kubischen Struktur parallel einer Trigyre ebenfalls solche „hexagonale“ Parallelepipede herauszuschneiden. Das muß nach Seite 153 natürlich möglich sein, da der Würfel als ein besonderer Fall des Rhomboeders aufgefaßt werden kann. Es resultiert dann ein hexagonales Parallelepiped mit genau $a:c = \frac{1}{2} \sqrt{2} : \sqrt{3}$, d. h. wie $1:\sqrt{6} = 1:2,4495$. Außer in den

Eckpunkten finden sich in diesen Parallelepipeden auch in $[\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}]$ und $[\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}]$ Atomschwerpunkte. In den Abbildungen Fig. 463 sind beide Strukturen von Co in dieser Weise miteinander verglichen, die röntgenometrisch ermittelten Maße in Ångströmeinheiten sind beigeschrieben, sie ergeben sich aus der Würfelkantenlänge des α -Kobaltes $= 3,55 \text{ Å}$ und der direkten Bestimmung von $a = 2,51 \text{ Å}$ und $c = 4,1 \text{ Å}$ des β -Kobaltes. (Achsenverhältnis $= 1,63$). Es ist die Länge der Grundkanten in beiden Fällen nahezu die gleiche, und $a : c$ des β -Kobaltes ist fast gleich $a : \frac{2}{3} c$ des α -Kobaltes. Daraus ergibt sich, daß wir uns die Struktur

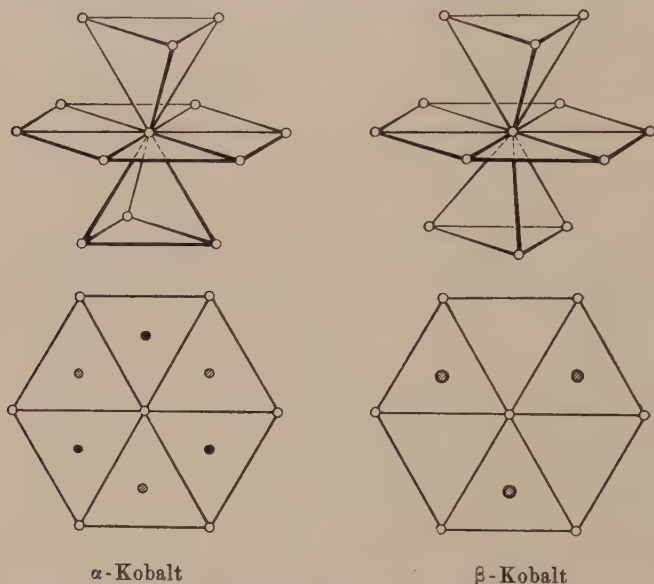


Fig. 464. Gruppierung der einem Zentralatom nächstbenachbarten 12 Atome in der Struktur von α - und β -Kobalt. Oben perspektivische Darstellung, unten Projektion auf die zur Trigyre senkrechte Ebene. Bei dieser letztern bedeutet leerer, bzw. schraffierter und voller Kreis Punktlage in, bzw. über und unter der Ebene.

des β -Kobaltes aus der des α -Kobaltes hervorgegangen denken können durch gewisse Translationen der Ebenen parallel der Basisfläche der gezeichneten Parallelepipede. Denken wir uns senkrecht zur Trigyre die Atomebene der α -Struktur von unten nach oben numeriert, so könnten (1) und (2) die Lage beibehalten, (3) und (4) müßten um $\frac{2}{3}$ der Höhenlinie der gleichseitigen Dreiecke in der einen Richtung, (5) und (6) um den gleichen Betrag in der Gegenrichtung translatieren. Inwiefern ändert sich nun durch solche Translationen die Atomsymmetrie, die ja auch in der gegenseitigen Lage der Atomschwerpunkte zueinander zum Ausdruck kommen muß? In der normalen kubischen Orientierung ist, wie Fig. 460, Seite 491 zeigt, jedes Atom bei flächenzentriertem Gitter in 12 gleichen kürzesten Abständen von anderen Atomen umgeben. Stellen

wir eine Trigyre senkrecht, so resultiert die Fig. 464. Das Zentralatom kann also aufgefaßt werden als Mittelpunkt eines regelmäßigen Sechsecks und Spitze zweier zueinander inversen, trigonalen (tetraedrischen) Pyramiden. Betrachten wir die kürzesten Atomabstände der hexagonalen β -Kobaltstruktur (Fig. 463), so sehen wir, daß auch hier jedes Atom in einer Ebene in sechs gleichen Abständen von anderen Atomen umgeben ist und gleichfalls die Spitze zweier trigonalen Pyramiden darstellt. Diese Pyramiden stehen nun aber in bezug auf die Sechseckebene spiegelbildlich zueinander, oder wie wir auch sagen können, gegenüber der α -Struktur erscheint die eine Pyramide um 180° gedreht (Fig. 464). Es wird ersichtlich sein, daß so beide Strukturen auseinander hervorgehen können, wenn in den Konfigurationen der Elektronenbahnen Änderungen auftreten, die diesen Orientierungswechsel zur Folge haben. Die Symmetrie der β -Struktur bleibt nun auch erhalten, wenn die Abstände in der Basisebene nicht mehr genau gleich sind denjenigen der Pyramidenkanten; bei Co sind sie das aber noch sehr nahezu. In etwas erweitertem Sinne könnten wir die Beziehungen zweier Strukturen zueinander, wie die von α - und β -Kobalt, als eine Strukturisomerie bezeichnen, denn das Anordnungsschema ist bis auf eine Verstellung gewisser Teile zueinander das gleiche. Die beiden Anordnungen stehen im gleichen Verhältnis zueinander wie Rhomboeder zu trigonaler Bipyramide.

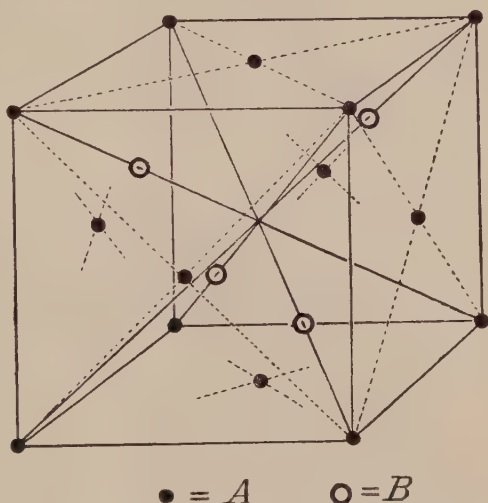


Fig. 465. Atomverteilung im Elementarwürfel des Typus Zinkblende (nach Bragg).
A = Zn; B = S.

Genau die gleiche Beziehung wie zwischen α - und β -Kobalt herrscht zwischen den als Zinkblende (kubisch hemimorph) und Wurtzit (hexagonal hemimorph) bekannten zwei Modifikationen von ZnS. Die Struktur der Zinkblende wird durch die in einem Würfel eingezeichneten Atomschwerpunktlagen (siehe Fig. 465) wie folgt erkennbar. Sowohl Zn wie S bilden flächenzentrierte kubische Gitter, die gegeneinander um $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ verschoben sind. Wenn wir die Struktur analysieren, finden wir, daß jedes Zn-Atom im Zentrum eines Tetraeders liegt, an dessen 4 Ecken sich S-Atome befinden. Ebenso ist jedes S-Atom Zentrum eines entgegengesetzt gestellten Tetraeders, in dessen Ecken Zn-Atome liegen (Fig. 466). Die Tetraeder entsprechen den trigonalen Pyramiden der Fig. 464. Die Einteilung nach zentrierten Sechsecken der zu den Trigyre senkrechten Netzebenen ist für Zinkblende ganz ähnlich wie für α -Kobalt und in Fig. 467 abgebildet. Wurtzit besitzt bei Zimmertemperatur fast die gleiche Dichte

wie Zinkblende, kristallisiert aber hexagonal hemimorph mit einem Achsenverhältnis $a:c = 1,635$. Schon dieses Achsenverhältnis, das praktisch identisch ist mit dem von β -Kobalt, läßt gleiche Beziehungen vermuten. In der Tat hat die röntgenometrische Untersuchung ergeben, daß Zinkblende und Wurtzit in der bei Kobalt an-

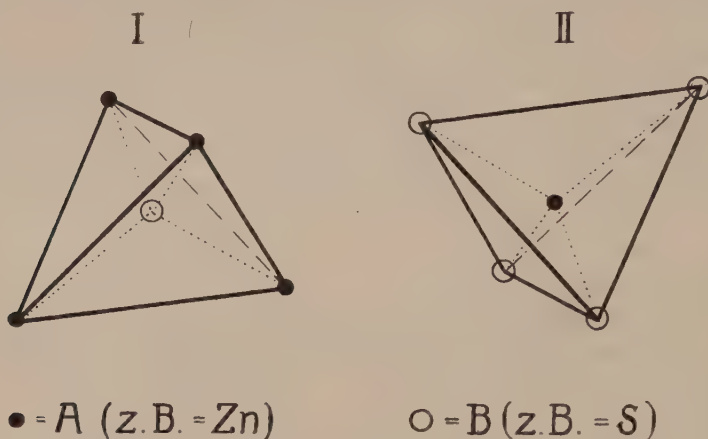


Fig. 466. Strukturschema von Zinkblende. (Um diese beiden Schemata mit der Atomverteilung in Fig. 465 vergleichen zu können, ist das dort dargestellte Modell um $[001]$ um 90° gedreht zu denken.)

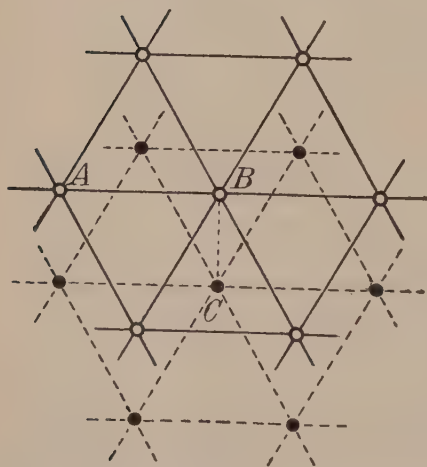


Fig. 467. Atomverteilung auf zwei nächsten $[111]$ -Massenebenen im Typus Zinkblende.

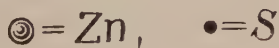
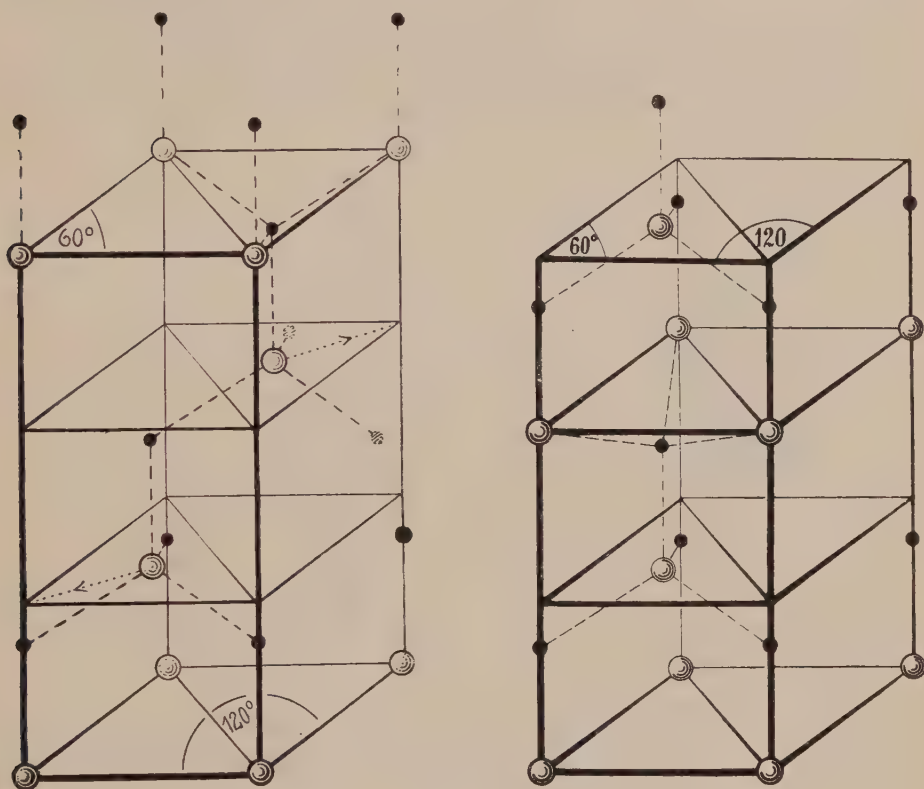
gewandten Darstellungsart die Strukturen der Fig. 468 aufweisen, also in gleicher Weise (die Figuren zeigen das) auseinander ableitbar sind, wie die Modifikationen des Kobalt. Auch die tetraedrische Anordnung läßt sich bei Wurtzit wieder finden; streng genommen sind jedoch die Tetraeder jetzt nürmehr trigonale Pyramiden, und das S-Atom kann einem Zn-Atom etwas näher benachbart sein als den 3 andern. Das läßt es als nicht ausgeschlossen erscheinen, daß verschiedene Konstitution in der Lösung (Ionen- oder [und] Molekularkonstitution) die eine, bzw. andere Bauart begünstigt.

Die bis jetzt betrachteten Modifikationen sind in physikalischer Hinsicht jeweils wenig voneinander verschieden. Allerdings

müssen die Eigenschaften den vorhandenen Symmetrieverhältnissen entsprechen, so daß beispielsweise Zinkblende optisch isotrop, Wurtzit optisch einachsig ist. Aber Härte, Lichtbrechung, spezifisches Gewicht usw. sind für die genannten Modifikationen ein und derselben Substanz nicht sehr verschieden. Das braucht nicht immer so zu sein.

Es gibt wohl nicht zwei Kristallarten von gleicher Zusammensetzung, die so verschiedenes physikalisches Verhalten aufweisen wie die beiden Modifikationen der Substanz C: Diamant und Graphit.

Diamant kristallisiert kubisch, Graphit trigonal; Diamant ist farblos, hochlichtbrechend und von höchstbekannter Härte, Graphit ist undurchsichtig, schwarz und von sehr geringer Härte. Während das spezifische Gewicht von Diamant 3,527 ist, ist das von Graphit etwa 2,12.



Zinkblende

Wurtzit

Fig. 468. Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen Zinkblende- und Wurtzitstruktur.

Die Strukturen beider Kristallarten sind hinsichtlich der Atomverteilung bekannt (Fig. 469), die des Diamanten wurde von *Bragg*, die des Graphites von *Debye-Scherrer* röntgenometrisch bestimmt¹⁾. Die Struktur des Diamanten entspricht ganz derjenigen

¹⁾ Es muß erwähnt werden, daß die Struktur des Graphites noch nicht eindeutig sichergestellt ist, doch spielen die möglichen Abweichungen von dem hier angenommenen Schema für die folgende Diskussion nur eine untergeordnete Rolle. Wohl sicher ist, daß die Sechseringe nicht genau in einer Ebene liegen; aber weitere von

der Zinkblende, nur daß jetzt die Lagen der Zn- und S-Atome vom gleichen Atom C eingenommen werden. Die Kantenlänge des Elementarwürfels ist $3,53 \cdot 10^{-8}$ cm. Jedes C-Atom ist im gleichen kürzesten Abstand ($1,53 \cdot 10^{-8}$ cm) von 4 C-Atomen umgeben, deren Schwerpunkte auf die Ecken eines Tetraeders fallen, in dessen Mittelpunkt das erste C-Atom liegt. (Siehe die Figuren für Zinkblende sowie Fig. 470.)

In einem Rhomboeder von den Dimensionen $2,5 \cdot 10^{-8}$ cm der Rhomboederkanten liegt ein C-Atom in $\frac{1}{4}$ der trigonalen Hauptachse. Das Achsenverhältnis dieses als Einheitsrhomboeder aufgefaßten Parallelepipeds wäre $a:c = 1:2,46$ (siehe Fig. 469).

Dem Einheitsrhomboeder des Graphites kommt hingegen die Kantenlänge $3,70 \cdot 10^{-8}$ cm und das Achsenverhältnis $1:4,06$ zu. Es ist somit (entsprechend der geringeren Dichte von Graphit) gegenüber dem von Diamant stark in die Länge ge-

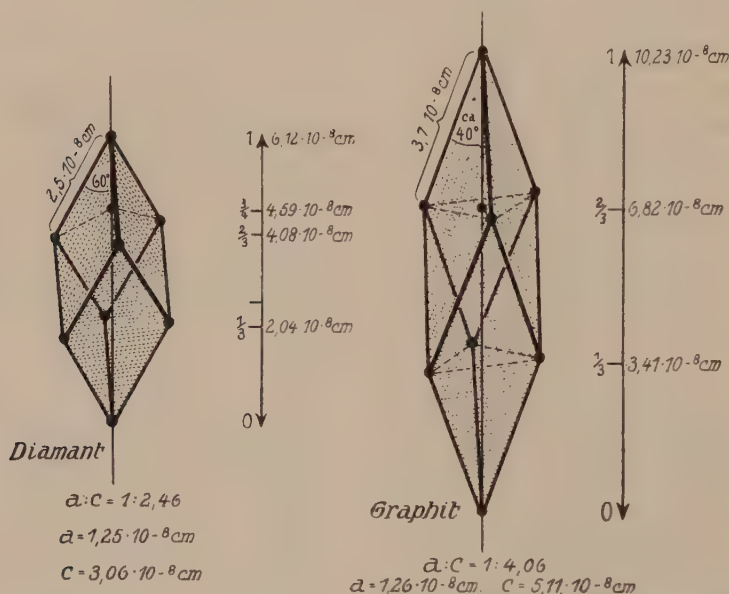


Fig. 469. Einfachste „Elementar“-Rhomböeder von Diamant und Graphit.

zogen. Außerdem liegt nun ein weiteres C-Atom in ungefähr $\frac{1}{3}$ der c-Achse, also genau (oder fast genau) in einer Ebene von Rhomboedereckatomen (Fig. 469).

Das hat nun eine ganz andere räumliche Anordnung der nächstbenachbarten C-Atome zur Folge. Nehmen wir mit *Debye* und *Scherrer* an, daß die einen C-Atome genau in $\frac{1}{3}$ der c-Achse liegen, dann findet man, daß jedes C-Atom im kurzen Abstand von $1,45 \cdot 10^{-8}$ cm in der (0001)-Ebene trisymmetrisch von 3-Atomen umgeben ist, während es senkrecht dazu nur in sehr loser Verknüpfung mit einem C-Atom steht (Abstand = $3,41 \cdot 10^{-8}$), deshalb die ausgezeichnete Spaltbarkeit des Graphites parallel (0001). (Siehe Baumotiv Fig. 470.)

Die genau oder angenähert in den Ebenen (0001) liegenden C-Atome bilden Sechseringe, wie Fig. 470 zeigt. In Graphit und Diamant sind somit die zwei Strukturtypen von C verwirklicht, die als Gerüste der Molekültypen in der organischen

Hull, *Hassel* und *Mark* angenommene Abweichungen lassen sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß bei den untersuchten Kristallen Druckzwillingbildungen oder Translationen vorhanden waren.

Chemie eine so große Rolle spielen. Diamant entspricht den Methanverbindungen, Graphit in seinem Bau den Benzolderivaten. Der Übergang Graphit \rightarrow Diamant müßte mit einer starken Kompression und einem Herausspringen einzelner C-Atome aus ihrem Sechsering verbunden sein. Der Übergang Diamant \rightarrow Graphit ist einer ziemlich einseitigen Dilatation und einem Rückfall einzelner Atome in andere Atomenebenen gleichzusetzen.

Wodurch die großen Unterschiede im physikalischen Verhalten der beiden Kohlenstoffmodifikationen bedingt werden, läßt sich noch nicht sagen, da weder für die eine noch für die andere Modifikation die speziellen Elektronenkonfigurationen im Kristallgebäude völlig bekannt

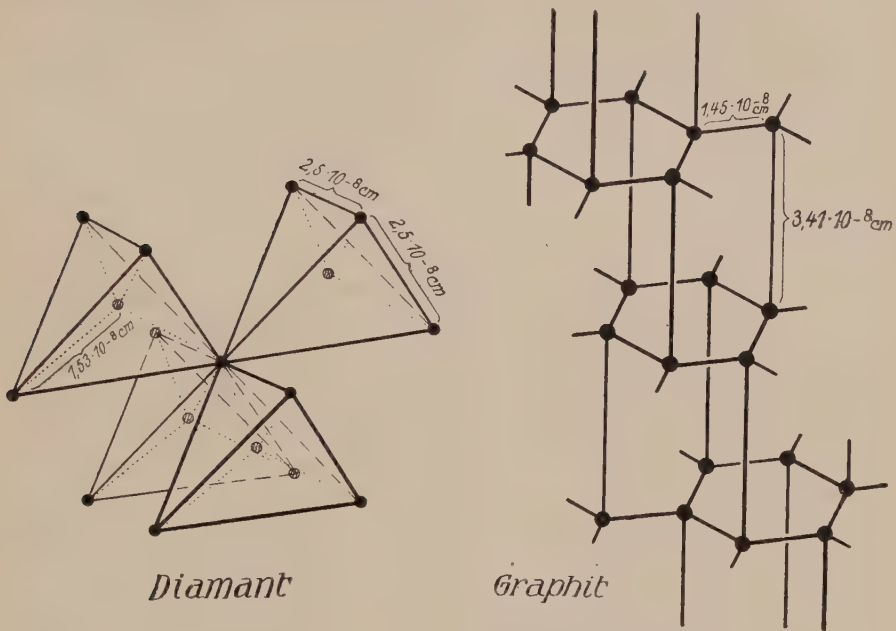


Fig. 470. Bautypus von Graphit und Diamant.

sind. Schon etwas mehr Einblick in derartige Abhängigkeitsbeziehungen, wenigstens hinsichtlich molekularen Konfigurationen, gewährt ein Vergleich der beiden Strukturen von Rutil und Anatas (die wie eine dritte Modifikation, Brookit, TiO_2 sind), wobei schon die gegenseitige Lage der zweierlei Atome zueinander sich im physikalischen Verhalten widerspiegelt.

Rutil und Anatas kristallisieren tetragonal holoeidrisch. Das für Rutil angenommene Achsenverhältnis ist $1 : 0,6439$, Anatas bezieht man auf $a : c = 1 : 1,7771$.

Rutil ist meist säulig bis nadelig entwickelt und nach einem tetragonalen Prisma spaltbar; Anatas ist von tonnenförmigem, bipyramidalem oder tafeligem Habitus und spaltet nach $\langle 001 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$. Die Struk-

turen der beiden Kristallarten sind nicht mit völliger Sicherheit bekannt, doch werden die von *Vegard* röntgenometrisch abgeleiteten Strukturbilder angenähert richtig sein. Nach diesen Befunden bilden, wie Seite 214 dargestellt wurde, die Ti-Atome im Rutil innenzentrierte Gitter von der Kantenlänge $a = 4,52 \text{ \AA}$, $c = 2,91 \text{ \AA}$.

Bei Anatas sind die Schwerpunkte der Ti-Atome, tetragonal deformiert, so angeordnet, wie die C-Atome des Diamant. Es ist hierbei $a = 5,27 \text{ \AA}$, $c = 9,37 \text{ \AA}$.

Die Ti-Atomanordnung ist aus den beiden Figuren 471a, 472a ersichtlich, in denen die durch die kürzesten Abstände gegebenen Motive der Anordnung gezeichnet sind. Die Sauerstoffatome sind so verteilt, daß sie im Kristallgebäude gleichmäßig mehreren Atomen zugehören. In Ebenen $\langle 110 \rangle$ liegen im Rutil um jedes Ti-Atom vier Sauerstoffatome im Abstände $1,90 \text{ \AA}$, senkrecht zu diesen Ebenen sind in wenig größerem Abstand zwei Sauerstoffatome gelegen. Die Anordnung (siehe Fig. 471b) entspricht also ungefähr dem Koordinationsschema von Fig. 459, Seite 484). Die vier etwas enger zu einem Ti-Atom gehörigen O-Atome verbinden die Ti-Atome miteinander, so daß die c-Achse gewissermaßen als Polymerisationsrichtung bezeichnet werden kann. Anders bei Anatas. Da bilden vier enger gebundene Sauerstoffatome ein flaches Bisphenoid um die Ti-Atome, und durch dieses Bisphenoid werden auf gleichen (001)-Flächen liegende Ti-Atome miteinander verbunden [(001) = Polymerisationsebene]. Übrigens ist auch hier die Tendenz bemerkbar, 6 O-Atome gleichmäßig um ein Ti zu gruppieren, indem in der c-Achsenrichtung in wenig größerem Abstand O-Atome liegen (siehe Fig. 472b). Hinsichtlich der Ti-O-Gruppierungen haben somit (110) und (001) in den beiden Mineralien ihre Rolle ungefähr vertauscht. Damit stehen nun offenbar die Spaltbarkeitsverhältnisse, die optischen Eigenschaften (Rutil ist optisch positiv, Anatas optisch negativ) und die morphologische Entwicklung (Rutil säulig nach c, Anatas nicht selten tafelig nach (001)) im Zusammenhang. Der Strukturunterschied spiegelt sich also in einer ganze Reihe von physikalischen Erscheinungen wieder.

So sehr in Einzelheiten die Anatas- und Rutilstruktur verschieden sind, in bezug auf Bindungsverhältnisse und Dimensionierung sind, von der Orientierung abgesehen, doch gewisse engere Beziehungen erkennbar. Das muß sich in einer Ähnlichkeit derjenigen Eigenschaften zu erkennen geben, die davon in erster Linie abhängig sind. Eine solche Eigenschaft ist beispielsweise das Lichtbrechungsvermögen. Um einen theoretisch begründeten Zahlenausdruck dafür zu bekommen, verwendet man die Größe $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{1}{s}$, wobei n ein mittlerer Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge ist und s das spezifische Gewicht darstellt. Zu dieser Größe, dem spezifischen Brechungsvermögen oder der Refraktionskonstanten, kommt man auf folgende Weise. Nach der elektromagnetischen Lichttheorie muß, wie wir früher sahen, in einem absoluten Nichtleiter (Dielektrikum) der Brechungsexponent, sofern

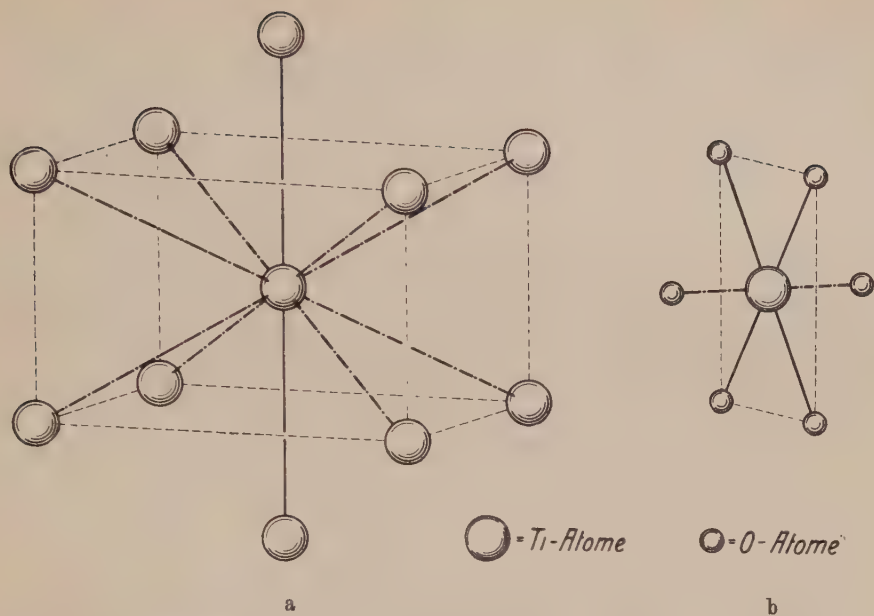


Fig. 471. Bauschema von Rutil. a Anordnung der Ti-Atome, b Verteilung der O-Atome um ein Ti-Atom.

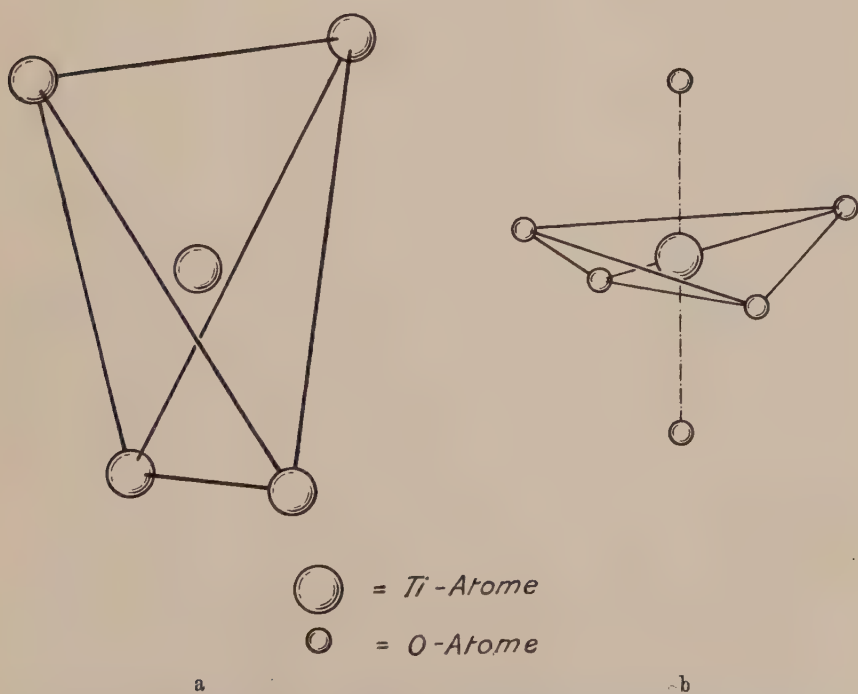


Fig. 472. Bauschema von Anatas. a Gruppierung benachbartester Ti-Atome, b Lagerung der O-Atome um ein zentrales Ti-Atom.

die Substanz nicht ausgesprochen magnetisch ist, proportional sein der Wurzel aus der sogenannten Dielektrizitätskonstante. Die Dielektrizitätskonstante ϵ ist jedoch eine Größe, die von der molekularen Konstitution des Dielektrikums abhängt und insbesondere auch mit der Beweglichkeit der Ladung und der Raumerfüllung in Beziehung steht. Unter sehr vereinfachten Annahmen (kugelförmige Partikelchen mit frei beweglicher Ladung) läßt sich berechnen, daß die Raumerfüllung φ (das Verhältnis des von der Materie wirklich erfüllten Raumes zum scheinbaren Volumen) gegeben wird durch $\varphi = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}$. Würden die Teilchen sich bei der Aggregierung als starr und unveränderlich erweisen, so müßte aus dem φ der Einzelbestandteile das φ der Verbindung additiv berechenbar sein. Es seien $v_1, v_2, v_3 \dots$ die scheinbaren Atomvolumina, die mit den Koeffizienten $m_1, m_2, m_3 \dots$ eine Verbindung vom scheinbaren Molekularvolumen V ergeben. Sind die Raumerfüllungszahlen respektive $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \dots$ und φ_v , so müßte unter den genannten Verhältnissen

$$m_1 \varphi_1 v_1 + m_2 \varphi_2 v_2 + m_3 \varphi_3 v_3 \dots = V \varphi_v$$

sein.

Die Atomvolumina können wir durch $\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{spez. Gewicht}}$ ersetzen, das Molekularvolumen durch $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{spez. Gewicht}}$. Dadurch erhalten wir, wenn $A_1, A_2 \dots$ die Atomgewichte, M das Molekulargewicht sind, die Beziehung

$$m_1 \varphi_1 \frac{A_1}{s_1} + m_2 \varphi_2 \frac{A_2}{s_2} + m_3 \varphi_3 \frac{A_3}{s_3} \dots = \frac{M}{s_v} \varphi_v,$$

oder indem wir nun die Größe R einsetzen:

$$m_1 R_1 A_1 + m_2 R_2 A_2 + m_3 R_3 A_3 \dots = R_v M.$$

$RA = AR_L$ nennt man die Atom-, $RM = MR_L$ die Molekularrefractionen (der Index L wird angefügt zum Zeichen, daß es sich um die von *Lorenz-Lorentz* gefundene Beziehung handelt). Abweichungen vom additiven Verhalten werden ein ungefähres Maß sein für durch die Bindung erzeugte Veränderungen in der Gestalt und Raumerfüllung der Teilchen. Tritt ein und dieselbe Substanz in zwei verschiedenen Modifikationen auf, so werden die Molekularrefractionen (oder da jetzt dasselbe M vorliegt, schon die spezifischen Refractionen) offenbar dann wenig voneinander verschieden sein, wenn ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen; die Abweichung wird größer werden müssen bei wesentlich andersartiger Aggregierung. Um bei optisch anisotropen Substanzen ein Maß für den mittleren Brechungsindex zu bekommen, verwendet man am besten die Formeln $\sqrt[3]{\omega^2 \cdot \epsilon}$ bei optisch einachsigen und $\sqrt[3]{n_\alpha \cdot n_\beta \cdot n_\gamma}$ bei optisch zweiachsigen Substanzen. Man kann indessen auch nur das arithmetische Mittel aus den Hauptbrechungsindizes bilden. Vergleichen wir in dieser Hinsicht Rutil und Anatas miteinander, so erkennen wir, wie nachfolgende Tabelle 39 zeigt, daß tatsächlich die Molekularrefractionen voneinander und von Brookit wenig verschieden sind. Das Gleiche gilt für die zwei Modifikationen Wurtzit und Zinkblende und für andere z. B. in Tabelle 39 angeführten polymorphen Substanzen.

Tabelle 39. Molekularrefractionen polymorpher Substanzen

	n_α	n_β	n_γ	n^3	s	R
Anatas . . .	2,493	2,554	2,554	6,417	3,84	0,168
Brookit . . .	2,583	2,586	2,741	6,947	4,0	0,166
Rutil . . .	2,616	2,616	2,903	7,335	4,24	0,160
Disthen . . .	1,712	1,720	1,728	2,958	3,6	0,110
Sillimanit . . .	$\begin{cases} 1,638 \\ 1,659 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,642 \\ 1,660 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,653 \\ 1,680 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,704 \\ 2,777 \end{cases}$	3,23	$\begin{cases} 0,112 \\ 0,115 \end{cases}$
Andalusit . . .	1,632	1,638	1,643	2,682	3,2	0,112
Calcit . . .	1,486	1,658	1,658	2,555	2,715	0,126
Aragonit . . .	1,531	1,682	1,686	2,662	2,94	0,121

In den bis jetzt betrachteten Fällen ist trotz der Verwandtschaftsbeziehungen der Übergang von der einen in die andere Modifikation nur denkbar gewesen unter Zuhilfenahme von größeren Deformationen, Translationen event. Zwillingsbildungen, oder von noch komplizierteren gittermechanischen Prozessen. Nun müssen wir uns aber erinnern, daß an sich die Kristallstruktur irgendeiner Verbindung eine Funktion von Temperatur und Druck ist. In der Kristallphysik ist ja darauf aufmerksam gemacht worden, daß beispielsweise unter dem Einfluß der Temperaturänderung nicht nur die einzelnen Gitter sich verändern, sondern daß bei Vorliegen von Freiheitsgraden die verschiedenen Atomgitter sich gegenseitig verschieben können. Es ist nun durchaus denkbar, daß bei solchen Verschiebungen die Anordnung der Atomschwerpunkte schließlich eine derartige wird, daß sie dem ganzen Gebäude eine neue

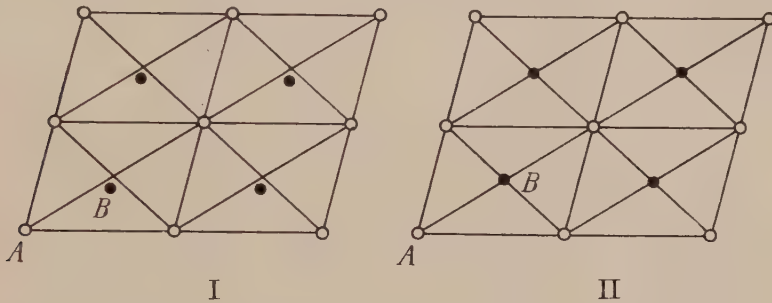


Fig. 473. Eine azentrische Atomverteilung (I) kann bei Temperaturänderungen z. B. zentrosymmetrisch werden (II).

Symmetrie zu verleihen vermag. Zwei einfache, an Netzebenen zu demonstrierende Beispiele sollen dies verständlich machen.

A und B seien zwei Atomarten, von denen wir zunächst annehmen wollen, daß ihre eigene Gestalt für die Symmetrie des Teilchenhaufens ohne Belang sei. Die in Fig. 473 I dargestellte Kombination besitzt offenbar gar kein Symmetrieelement. Durch die Hinzufügung der Netzebene von B zu der von A ist das einem einzelnen Gitter nie fehlende Symmetriezentrum verloren gegangen. Wir brauchen ja nur die verlängerte Gerade AB zu betrachten, um zu erkennen, daß tatsächlich weder A noch B, noch irgendein Punkt zentrosymmetrisch von den einander gleichwertigen umgeben ist. Wenn nun aber im Verlauf von Deformationen durch Temperaturänderung die Punkte B sich relativ immer mehr den Schnittpunkten der Diagonalen durch die A-Parallelogramme nähern, wird der durch die Punktverteilung bedingte asymmetrische Charakter immer schwächer. Fallen die B-Punkte genau auf die genannten Schnittpunkte, so ist die Verteilung eine zentrosymmetrische geworden (Fig. 473 II). Durch derartige kontinuierliche Verschiebungen könnte also aus einer triklin hemiedrischen eine triklin holoedrische, allgemein

aus einer meroedrischen eine an sich holloedrische oder doch höher symmetrische Punktverteilung hervorgehen.

Winkel α der Fig. 474I sei wenig, aber immerhin merkbar von 90° verschieden. Es kann dann möglich sein, daß bei der freien Dilation sich der Winkel immer mehr 90° nähert, bis er bei einer bestimmten Temperatur diesen Betrag erreicht hat (Fig. 474II). Auch damit kann eine Änderung des Symmetriecharakters der ganzen Punktanordnung verbunden sein. Aus einem triklin pseudomonoklines könnte so z. B. ein wirklich monoklines Gitter sich bilden, allgemein aus einer pseudosymmetrischen die wirklich symmetrische Anordnung. Wäre die spezialisierte Punktanordnung nur eine vorübergehende Erscheinung, die bei weiterer Einwirkung des veränderlichen Faktors wieder verschwindet, so würden wir in der kontinuierlichen Abhängigkeit der morphologischen Eigenschaften von den äußeren physikalischen Bedingungen nichts Be-

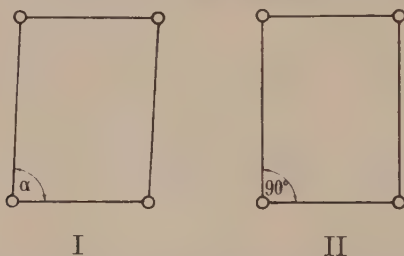


Fig. 474. Ein triklin pseudomonoklines Gitter (I) kann bei Temperaturänderungen monoklin werden (II).

sonderes wahrnehmen. Irgendein zwingender Grund, den nur vorübergehend möglichen Zustand als besondere Modifikation zu bezeichnen, läge nicht vor. Allein es ist nicht wahrscheinlich, daß dies dem Ablauf der Ereignisse entsprechen wird. Wenn etwa in Fig. 473 die B-Teilchen ihre ausgezeichnete Lage mitten zwischen gleichartigen A-Teilchen eingenommen haben, so wird es nach den schon früher genannten Prinzipien der Morphologie nicht sehr plausibel erscheinen, daß gleichsinnige Weiterwirkung desjenigen Faktors, der diese Anordnung begünstigte, die erhöhte Symmetrie wieder rückgängig macht. Die ausgezeichnete und räumlich gleichmäßige Atomverteilung kann daher, einmal erreicht, beibehalten werden. Dann muß es bei der Temperaturänderung eine ganz bestimmte Temperatur geben, von der an die neuen Verhältnisse auftreten, und da jetzt eine Veränderungsmöglichkeit der Gitter oder der Gitterkomplexe verloren gegangen ist, muß auch eine ganz andere Abhängigkeit zwischen innerem und äußerem Geschehen erkennbar sein. Betrachten wir in solchen Fällen diagrammatisch die Beziehung zwischen Temperatur und einer physikalischen Eigenschaft, so wird bei der Temperatur der erreichten Spezialanordnung in der Kurve ein Knick auftreten

können. Ja es läßt sich noch mehr sagen. Öfters wird zu erwarten sein, daß bei dieser Temperatur, der Umwandlungstemperatur, der neue Zustand praktisch sprungweise sich einstellt, indem etwa in Fig. 473 die B-Teilchen, wenn sie sich den Diagonalschnittpunkten bis zu einem gewissen Grade genähert haben, durch die Kräfteverteilung plötzlich in die neuen Lagen übergeführt werden.

Es liegen dann wirklich zwei verschiedene Modifikationen einer Substanz vor, die dadurch charakterisiert sind, daß der Übergang der einen in die andere ohne Zertrümmerung der äußeren Kristallgestalt möglich ist, nachdem von der einen Seite schon bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur eine Vorbereitung im Sinne der schließlich erfolgenden Symmetrieänderung eingetreten ist. Die Ursache für solche Umwandlungen müssen wir uns in die von den Atomen ausgehende Kraftfeldwirkung, also in den Atombau verlegt denken. Denn das wird letzten Endes der Grund sein, warum in gewissen Temperaturgebieten die mit dem Bauplan an sich verträgliche höher symmetrische Punktanordnung oder Symmetriewirkung nicht ganz vorhanden ist. Da wird es begreiflich, daß in den meisten derartigen Fällen mit steigender Temperatur der höhersymmetrische Zustand sich einstellt. Denn durch die zunehmende Wärmebewegung können Hemmungen, die einer symmetrischen Wirkung entgegenarbeiten, verschwinden. Die Symmetrie des Atomfeldes kann so, mindestens in statistischem Sinne, mit steigender Temperatur eine größere werden.

In der Tat gibt es eine große Zahl von Modifikationen, die nach allem, was darüber bekannt ist, in einer Beziehung zueinander stehen, wie sie für einfachste Fälle oben skizziert wurde. Beide Modifikationen kristallisieren im gleichen Kristallsystem, aber in verschiedenen Kristallklassen, oder die eine besitzt nur die Pseudosymmetrie der anderen. Fast durchwegs ist die höher symmetrische Modifikation bei höheren Temperaturen beständig. Modifikationen dieser Art kann man mit dem gleichen Mineralnamen belegen und die Unterscheidung durch die griechischen Buchstaben α , β , γ . . . kennzeichnen. Zweckmäßig ist es, durch die Reihenfolge α , β . . . die Stabilitätsbeziehungen von höheren nach tieferen Temperaturen zum Ausdruck zu bringen, also im Gegensatz zu der bei Fe und Co durch den Gebrauch normierten Bezeichnung.

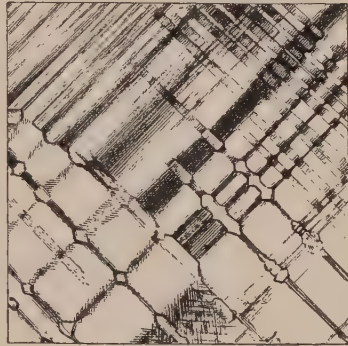


Fig. 475. Zwillingslamellen bei Leucit. Schnitt parallel (001).

Die Anwesenheit eines Umwandlungspunktes bei höheren Temperaturen läßt sich oft durch sogenannte anomale Erscheinungen erkennen.

β -Leucit $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$ tritt beispielsweise in der Form von äußerlich kubisch erscheinenden Deltoidikositetraedern auf. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich aber, daß die Substanz nicht isotrop ist, sondern aus doppelbrechenden, innig verzwilligten Lamellen besteht (Fig. 475). Im Erhitzungsgoniometer gibt sich kund, daß die Flächen-

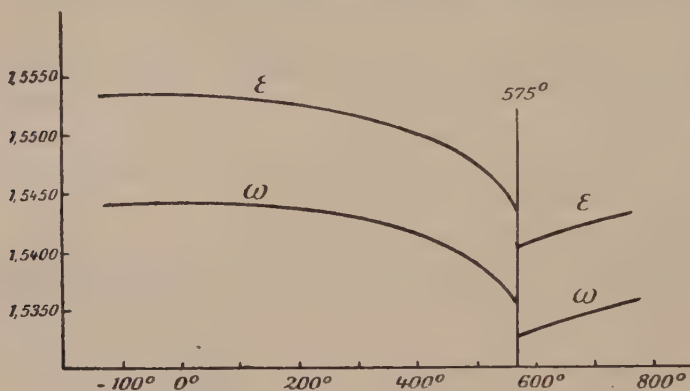


Fig. 476. Brechungsindizes des Quarzes bei Temperaturerhöhung.

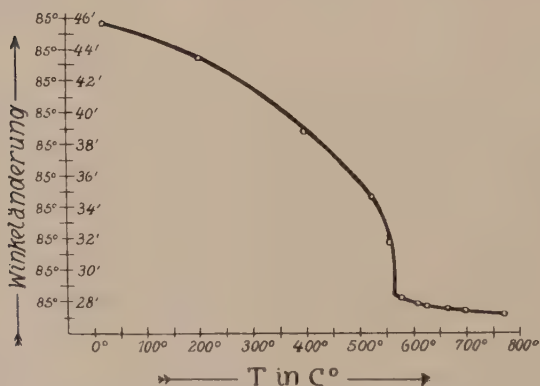


Fig. 477. Winkeländerungen von Quarz beim Erhitzen (nach Rinne).

winkel bei Temperaturänderungen nicht ganz konstant bleiben, wie das bei wirklicher kubischer Kristallisation der Fall sein müßte. Sie stimmen also auch nicht genau mit denen eines Deltoidikositetraeders überein. Beim Erhitzen schreitet die Zwillingsbildung oft fort, und bei Rotglut (ca. 600°) wird Leucit vollständig isotrop. Von nun an ändern sich die Flächenwinkel nicht mehr (α -Leucit).

Läßt man den wirklich kubischen α -Leucit sich abkühlen, so zerfällt er bei 600° wieder in ein Aggregat doppelbrechender Individuen, ohne daß das Gesamtindividuum seinen Zusammenhang verliert. Es ist klar, daß derartige Modifikationsänderungen nur mit einer geringen Volumverschiebung verknüpft sein können, sonst würde die Spannung einen totalen Zerfall des Kristallgebäudes zur Folge haben.

Ganz gleich wie Leucit verhält sich β -Boracit. Bei Zimmertemperatur ist er nur pseudokubisch, um sich bei 265° in die wirklich kubisch hemimorphe α -Modifikation umzuwandeln.

Auch das Mineral Quarz (SiO_2) tritt in einer α - und β -Modifikation auf. Bei Zimmertemperatur ist die Symmetrie des Quarzes die der trigonal (rhomboedrisch) enantiomorphen Klasse (β -Quarz). Erhitzt man Quarz, so ändern sich natürlich alle seine physikalischen und geometrischen Eigenschaften (Dichte, optische Eigenschaften, Flächenwinkel usw.) in kontinuierlicher Temperaturfunktion, die Brechungsindizes beispielsweise so, wie es Fig. 476 zeigt, die Winkel so, wie es Fig. 477 zeigt.

Je mehr man sich der Temperatur von 575° nähert, umso intensiver werden diese Änderungen. Bei 575° findet im gleichen Sinne eine sprunghafte Änderung statt, und oberhalb 575° kann die Temperaturfunktion anders gerichtet sein. Ätzt man bei diesen hohen Temperaturen Quarz, so erweist er sich als hexagonal enantiomorph. Es hat somit die Umwandlungsreaktion β -Quarz (trigonal enantiomorph) \rightleftharpoons α -Quarz (hexagonal enantiomorph) stattgefunden. Sie ist vollkommen reversibel. Während all dieser Versuche bleibt ein Quarzindividuum als solches erhalten.

Schematisch läßt sich die Struktur des trigonalen Quarz folgendermaßen skizzieren: Die trigonale Achse ist, je nachdem, ob es sich um Links- oder Rechtsquarz handelt, als linke oder rechte Schraubenachse ausgebildet. Der Komplex SiO_2 wiederholt sich daher im Elementarparallelepiped dreimal, wie es etwa die Fig. 478 zeigt, wobei allerdings, was nicht besonders wahrscheinlich ist, angenommen wurde, da die Si-Atome auf Helicotrigyren liegen. Sehr wahrscheinlich sind sie nicht senkrecht übereinander gelagert, sondern selber schraubenförmig um die c-Achse angeordnet. Die Si-Atomen folgen sich in 0 , $\frac{1}{3}c$, $\frac{2}{3}c$ übereinander. Die Schwerpunkte der Si-Atome liegen auf Digyren, während den O-Atomen drei Freiheitsgrade zukommen.

Das eine O-Atom des Zweierkomplexes liegt jeweils über, das andere gleichweit unter den Si-Ebenen, und zwar in digyrischer Anordnung (siehe Fig. 479). Wenn sich nun beim Erhitzen die O-Atome in den Pfeilrichtungen bewegen, und wenn gleichzeitig ihr Abstand über den Si-Atomebenen immer näher $\frac{1}{6}c$ wird, so gelangen sie ständig unter gleichmäßigeren Einfluß der 4 nächststehenden Si-Atome. Die Einzelzusammengehörigkeit zu einem Si-Atom beginnt sich immer mehr zu lockern, und es läßt sich verstehen, daß bei einer bestimmten Temperatur sprunghafte die Lage eingenommen wird, welche von diesen 4 Si-Atomen gleichweit entfernt ist. Diese Lage halbiert in der Projektion auf (0001) die Entfernung zweier Si-Atome und liegt in $\frac{1}{6}c$

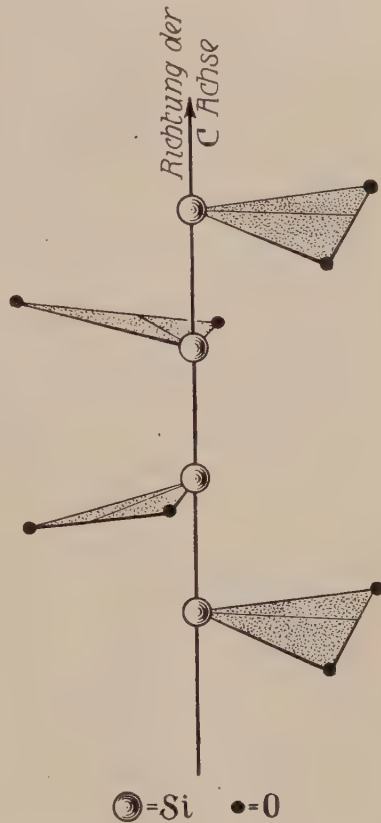


Fig. 478. Vermutliche Anordnung der SiO_2 -Komplexe längs einer Helicotrigyre. Das obere Si-Atom ist mit dem untersten ident (parallelgestellt).

über, beziehungsweise unter den Si-Atomenebenen. Von diesem Momente an ist aber die Atomanordnung nicht mehr trigonal (rhomboedrisch) enantiomorph, sondern hexagonal enantiomorph. Die c-Achsen sind jetzt hexagonale Schraubenachsen geworden. Die O-Atome selbst liegen von nun an auf Digyren, die ihre Bewegungsfreiheit bei Symmetrie-

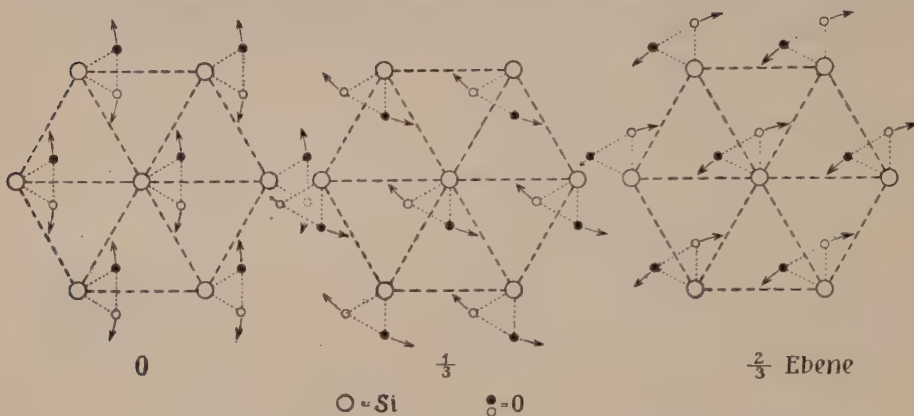


Fig. 479. Schematisches Bild der trigonalen Quarzstruktur auf drei in den Abständen $\frac{c}{3}$ übereinanderliegenden Si-Ebenen. Es bedeuten hier und in Fig. 480 kleine ausgefüllte Kreise Lage der Sauerstoffatome über (bzw. unter), nicht ausgefüllte Kreise Lage unter (bzw. über) den Si-Atomenebenen.

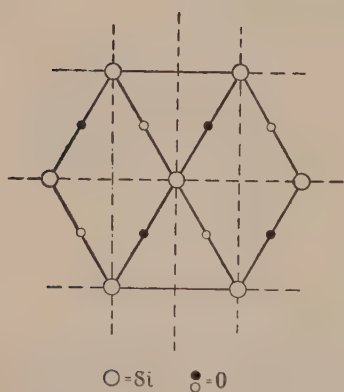


Fig. 480. Eine Ebene der hexagonalen Quarzstruktur.

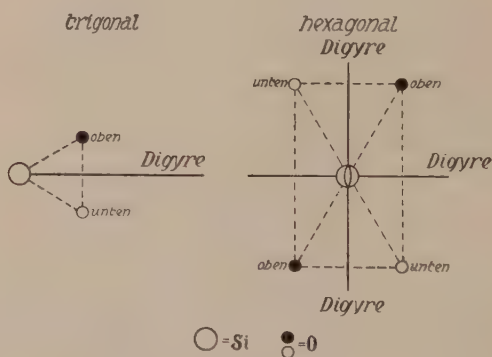


Fig. 481. Strukturschema der Einzelmotive im trigonalen und hexagonalen Quarz.

erhaltung einschränken (Fig. 480). Betrachten wir ein Si-Atom vor und nach der Umwandlung in bezug auf die Art, wie es von O-Atomen umgeben ist. Vor der Umwandlung kommt ihm nur die Symmetrie einer Digyre, also die Symmetrie der monoklinhemimorphen Klasse zu, nach der Umwandlung (α -Quarz) gehen durch jedes Si-Atom drei aufeinander senkrecht stehende, ungleichwertige Digyren, es besitzt die Symmetrie der rhombisch hemiedrischen Klasse. Wir können die Umwandlung also auch vom Standpunkte einer Symmetriehöhung des Si-Atomes betrachten, die sich dann schon bei Temperaturerhöhung vorbereiten würde. Das läßt es als nicht unwahrscheinlich

erscheinen, daß es sich tatsächlich um eine innerkonstitutionelle Strukturänderung des Si-Atoms handelt. Gestützt wird diese Ansicht noch dadurch, daß auch die SiO_2 -Modifikationen Tridymit und Cristobalit eine Umwandlung von diesem Charakter aufweisen. Die Strukturen von Tridymit und Cristobalit selbst sind wesentlich von der des Quarzes verschieden.

Cristobalit kristallisiert kubisch und zerfällt bei ca. 230° in ein doppelbrechendes Aggregat ohne Veränderung der äußeren Form (β -Form).

Tridymit ist hexagonal und zerfällt zwischen 117° und 163° in ein ebenfalls doppelbrechendes Aggregat unter Erhaltung der allgemeinen Kristallgestalt (β -Tridymit). Trotz der großen Temperaturunterschiede dieser α - β -Umwandlungen lassen sie sich auf das gleiche Phaenomen zurückführen. Die Symmetrie des Si-Atomes erhöht sich in Abhängigkeit von der strukturellen Bindung mit steigender Temperatur.

Die zuletzt besprochenen Beispiele haben uns gezeigt, wie die Zustände, welche die verschiedenen Modifikationen charakterisieren, für bestimmte Temperaturgebiete kennzeichnend sein können, wie dann auch notwendigerweise bei bestimmter Temperatur eine Umwandlung statthat. Andererseits hat uns die Betrachtung mancher weniger verwandten Modifikationen wenigstens die Möglichkeit solcher Umwandlungserscheinungen dargetan. Da drängt sich nun die Frage auf nach den allgemeinen Beziehungen zwischen verschiedenen Modifikationen einer Substanz. Darauf gibt die physikalische Chemie Antwort.

b) Physikalisch-chemische Beziehungen zwischen den Modifikationen einer Substanz

Da uns verschiedene Zustände desselben Chemismus (des gleichen chemischen Systemes) vorliegen, gilt es Klarheit zu erlangen über die Beziehung verschiedener Zustände gleicher Bauschalszusammensetzung zueinander. Wir wollen folgendes festsetzen. Wenn sich bei bestimmten äußeren Bedingungen zwei Zustände wechselseitig reversibel ineinander umwandeln können, so ist offenbar keiner von ihnen gegenüber dem anderen ausgezeichnet. Wir sagen dann, die beiden Zustände koexistieren, sie sind miteinander im Gleichgewicht. Wenn bei gegebenen äußeren Bedingungen wohl der Zustand A in den Zustand B, nicht aber der Zustand B in den von A überführbar ist, so erscheint B ausgezeichnet zu sein. Man sagt, B ist stabiler als A. Und wenn es unter gegebenen Bedingungen von allen möglichen Zuständen eines Systemes einen gibt, in den sich alle anderen freiwillig umwandeln können, während er selbst einer Rückverwandlung nicht fähig ist, so müssen wir ihn als Endzustand, als absolut stabilen Zustand unter den gegebenen Bedingungen bezeichnen. Gibt es nun tatsächlich solche Zustände, und was charakterisiert sie? Die eingehende Beobachtung der Natur zeigt uns, daß wirklich die bei bestimmten äußeren Verhältnissen freiwillig vor sich gehenden Prozesse im allgemeinen nicht umkehrbar sind, sondern die Erreichung gewisser Endstadien zum Ziel haben.

Ist der Endzustand erreicht, so geht ohne Änderung der äußeren Bedingungen niemals mehr eine Rückumwandlung in den Anfangszustand vor sich. Zwei Gase, die sich gemischt haben, entmischen sich von selbst nicht. Es müssen sich also Anfangs- und Endzustand in irgend einer Weise voneinander unterscheiden (beispielsweise der Zustand zweier Gase unvermischt nebeneinander vom Zustand homogener Durchdringung). Es gibt nun eine physikalische Größe, die jedem Zustand als Funktion von Temperatur, Druck und Volumen so zugeordnet werden kann, daß sie bei freiwillig vor sich gehenden Prozessen ständig zunimmt. Es ist die sogenannte Entropie. Die Entropie des Gasgemisches wäre also beispielsweise unter gleichen Bedingungen größer als die Entropie des Systemes der zwei unvermischten Gase.

Für einen Prozeß, den wir zwangsweise reversibel führen, oder den wir uns als Kreisprozeß denken, muß nach vollendetem Zyklus die Entropie wieder gleich wie am Anfang geworden sein, sonst wäre ja diese Entropie nicht lediglich vom Zustand abhängig. Die Untersuchung zeigt, daß in solchen, und nur in solchen Fällen, die Summe aller Wärmemengen, die man bei umkehrbaren isothermen Zustandsänderungen zuführt oder abführt, jede einzeln dividiert durch die absolute Temperatur, bei der diese Zufuhr oder Abfuhr erfolgt, Null ist. Bei umkehrbaren Prozessen wird daher die Änderung der Entropie beim Übergang von A nach B dem Integral $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ gleichgesetzt. Das veranschaulicht die Entropie als meßbare Größe. Wir können jetzt sagen: „Ein bestimmter Vorgang wird in der Natur von selbst vor sich gehen, wenn dabei die Entropie des Systemes zunimmt“, und umgekehrt: „Niemand wird von selbst ein Vorgang stattfinden, bei dem die Entropie des Systemes abnimmt.“ „Bei konstanter Energie (abgeschlossenes System, dem weder Energie zugeführt noch weggenommen wird) hat ein System nur dann den endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtszustand, d. h. den absolut stabilen Zustand, erreicht, wenn bei keiner möglichen Änderung seine Entropie zunehmen kann.“

Zur Erläuterung der Beziehungen können wir an Stelle der Entropie auch aus ihr abgeleitete Funktionen verwenden. Eine derartige Funktion ist die sogenannte ζ -Funktion. Sie enthält die Entropie mit negativem Vorzeichen. Bei allen von selbst eintretenden chemischen Vorgängen in einem abgeschlossenen System muß somit ζ abnehmen. Mit ihr in Beziehung stehen Größen μ , die sogenannten thermodynamischen Potentiale der Komponenten.

Wenn ϵ die innere Energie, η die Entropie, v das Volumen eines Systems unter dem Druck P und der Temperatur T sind, so ist

$$\zeta = \epsilon - T\eta + Pv.$$

$$n(m-1) \leq m(n-1) + 2$$

oder

$$m \leq n + 2.$$

Das heißt: Die Zahl der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen kann höchstens gleich der um 2 vergrößerten Zahl der Komponenten sein, sofern durch Temperatur und allseitigen Druck der physikalische Zustand bestimmt ist. Das ist die sogenannte *Gibbs'sche Phasenregel*.

Nicht alle Gleichgewichte sind ohne Änderung der Bedingungen unendlich lange Zeit haltbar. Wir können uns wohl vorstellen, daß in einem System bei gegebener Temperatur und bei gegebenem Druck die thermodynamischen Potentiale jeder Komponente in allen Phasen gleich sind, ohne daß das Gesamt- ζ das kleinste ist, welches das System unter diesen Bedingungen besitzen kann. Es gibt dann noch einen Gleichgewichtszustand, der aus dem ersten durch Potentialverminderung, d. h. Entropievermehrung hervorgehen kann. Die diesbezüglichen Reaktionen werden unter Umständen ohne unser Zutun von statten gehen. Nur der Gleichgewichtszustand, dem von allen Zuständen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur der kleinste Wert ζ zukommt, wird absolut unveränderlich bleiben. Die Natur hat also für derartige Gleichgewichtszustände, die wir als absolut stabil oder kurzweg stabil bezeichnen, eine gewisse Vorliebe. Alle anderen Gleichgewichtszustände, für die ζ nicht der minimale Wert ist, heißen labil oder instabil. Sie können sich freiwillig in den stabilen umwandeln.

Die Eigenschaften der Größen μ und ζ gestatten uns nun, die zwischen den einzelnen Modifikationen einer Substanz bestehenden Beziehungen zu überblicken. Es ist, da es sich um eine einzige Substanz handelt, nur eine unabhängige Komponente vorhanden, ihr Potential in den verschiedenen Phasen (Modifikationen) sei μ' , μ'' , μ''' . . .

Zwei Modifikationen werden dann miteinander im Gleichgewicht sein, wenn $\mu' = \mu''$ ist. Das Gleichgewicht wird stabil sein, wenn es sich zugleich um den kleinstmöglichen Wert der ζ -Funktion, also in diesem Falle auch der μ handelt. Ist bei gegebenen Bedingungen μ' der Modifikation (') größer als μ'' der Modifikation ("), so kann sich die erste Modifikation freiwillig in die zweite, niemals aber die zweite freiwillig in die erste umwandeln. Wir würden dann die Modifikation (") stabiler als die Modifikation (') nennen müssen. Die Größe der μ -Werte gibt direkt über den Stabilitätsgrad Auskunft. Die ζ -Funktionen und damit auch die thermodynamischen Potentiale sind nun, wie die Gleichung auf Seite 514 zeigt, Funktionen von der Temperatur T und dem Druck P . Die Funktionen sind den absoluten Werten nach für jede Phase verschieden, es nimmt aber, wie eine Differentiation der Gleichung zeigt, ganz allgemein ζ mit steigender Temperatur ab, mit steigendem Druck zu. Wir denken uns in einem rechtwinkligen Koordinatenkreuz Temperatur- und Druckwerte in einer Horizontalebene abgetragen. Zu jedem Wertepaar, bei dem eine Modifikation überhaupt existieren kann, gehört ein thermodynamischer Potentialwert dieser Phase. Wir tragen den Wert in irgend einer Einheit auf einer in dem betreffenden P-T-Punkt senkrecht zur Horizontalebene errichteten Ordinate ab. Indem wir das für alle P-T-Werte tun, bilden die Endpunkte der Ordinaten die μ' -Fläche

für die betreffende Modifikation. Sie zeigt die Abhängigkeit dieser μ' von P und T (Fig. 482).

Für eine zweite Modifikation ($''$) resultiert eine neue, die μ'' -Fläche. Die beiden Flächen werden sich im allgemeinen in einer Kurve schneiden, beispielsweise in der Kurve AB der Figur 482. Bei Temperaturen und Drucken, die zu dieser Kurve gehören (auf A'B' in Fig. 482), sind somit die beiden Modifikationen miteinander im Gleichgewicht, da dann $\mu' = \mu''$ ist. Temperatur und Druck dieser Gleichgewichtszustände sind gemäß der Kurve A'B' voneinander abhängig. Auf der einen Seite der Kurve A'B' in der P-T-Ebene liegen P-T-Werte, bei denen die erste, auf der anderen Seite solche, bei denen die zweite Modifikation stabiler ist. Die stabilere ist immer die, deren μ kleiner ist. Einer dritten Modifikation der gleichen Substanz wird eine neue, die μ''' -Fläche zukommen. Sie kann mit den bereits gezeichneten zwei Flächen (entsprechend realisierten Gleichgewichten $\mu' = \mu'''$ und $\mu'' = \mu'''$) ebenfalls zwei Schnittpunkte bilden, und alle drei Kurven können sich in einem Punkte schneiden. Bei den zu diesen Punkten gehörenden P und T würden dann alle drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sein. Bei anderen P-T-Werten ist der Stabilitätsgrad wiederum durch die relative Höhenlage der μ -Flächen bestimmt.

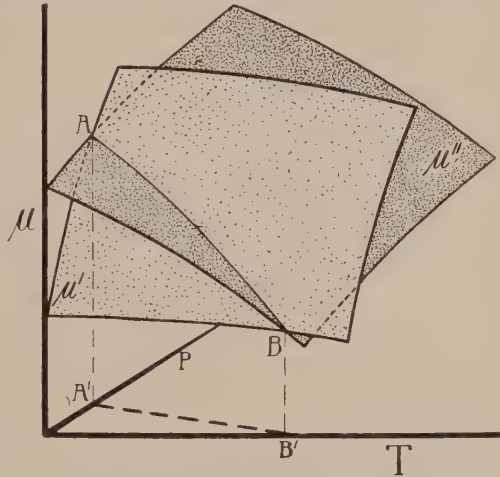


Fig. 482. Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale zweier Modifikationen einer Substanz von Temperatur und Druck.

Die μ -Flächen eventuell vorhandener weiterer Modifikationen können alle oder einzelne der bereits betrachteten μ -Flächen schneiden. Es läßt sich aber nicht erwarten, daß auch nur eine dieser Schnittpunkte durch den Punkt $\mu' = \mu'' = \mu'''$ gehe. Es werden somit höchstens drei Modifikationen einer Substanz miteinander im Gleichgewicht sein können, und das nur bei ganz bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck. Zwei Modifikationen können bei verschiedenen Temperaturen und Drucken im Gleichgewicht miteinander sein, aber es gehört zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter Druck, zu jedem Druck eine ganz bestimmte Temperatur. Die zugehörigen Werte sind durch die Werte der μ -Schnittkurven, wie oben gezeigt, gegeben.

Betrachten wir nun die verschiedenen Modifikationen unter konstantem, gegebenem Druck. Die räumliche Figur wird durch eine senkrecht auf der Druckachse stehende Ebene geschnitten gedacht, die dem gegebenen Druckwert ($P_1 = \text{konstant}$) entspricht. Jede μ -Fläche einer Modifikation wird in einer Kurve geschnitten. Je zwei Kurven können sich selbst in einem Punkt, d. h. bei einer Temperatur schneiden (Schnittpunkt der Schnittkurven der beiden μ -Flächen mit der P_1 -Ebene). Nur wenn wir P_1 so wählen, daß der Druck einem Dreiphasengleichgewicht entspricht, werden drei μ -Kurven sich in einem Punkte schneiden.

Eine Substanz komme in den Phasen A, B, C, D, E vor, von denen B, C, D, E verschieden kristallisierte Modifikationen darstellen sollen.

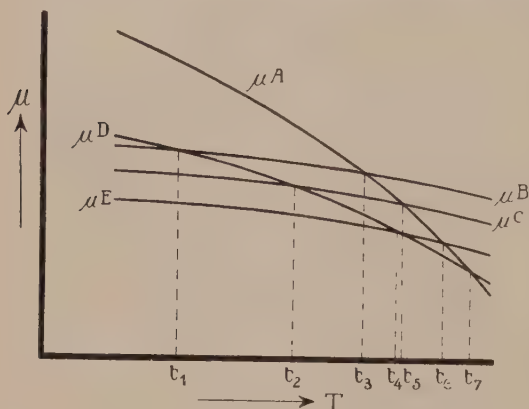


Fig. 483. Abhängigkeit der thermo-dynamischen Potentiale verschiedener Zustände einer Substanz von der Temperatur (bei konstantem Druck).

Wir könnten dann bei konstantem Druck etwa eine Darstellung der Abhängigkeit der μ -Werte von der Temperatur erhalten, wie sie Fig. 483 zeigt. Aus dieser Figur ließe sich über die Beziehungen der Modifikationen zueinander eine große Anzahl von Tatsachen aussagen.

Bei irgendeiner beliebigen Temperatur wären freiwillig und direkt verlaufende Umwandlungen nur in Richtung von einer höheren

zu einer tieferen Potentialkurve möglich. Es könnte sich also beispielsweise bei der Temperatur t_2 wohl die Modifikation B in D oder C oder E umwandeln, niemals aber etwa E in C oder D oder B. Hingegen können sich, da bei dieser Temperatur C und D (sie besitzen gleiches Potential!) im Gleichgewicht sind, diese beiden wechselseitig ohne Potentialänderung ineinander umwandeln. Umwandlungen der ersten Art, die bei gegebenen Bedingungen nur einseitig erfolgen, nennt man monotrop (irreversibel) oder Umwandlungen der zweiten Art enantiotrop (reversibel) oder Umwandlungen im Gleichgewicht. Der Temperaturwert, bei dem eine enantiotrope Umwandlung zweier Modifikationen möglich ist, heißt der enantiotrope Umwandlungspunkt unter dem gegebenen Druck.

Bei Temperaturen unterhalb des enantiotropen Umwandlungspunktes ist die eine, bei Temperaturen oberhalb die andere Modifikation stabiler. Im Umwandlungspunkt ist der Stabilitätsgrad beider Modifikationen gleich groß. Ganz allgemein ist der Stabilitätsgrad oder die Reihen-

folge der relativen Stabilitäten durch die Aufeinanderfolge der realisierbar gedachten μ -Werte bei der Untersuchungstemperatur und dem Druck gegeben. Die absolut stabile Phase ist die, welche von allen möglichen bei den betreffenden Bedingungen den kleinsten Potentialwert besitzt.

Sind in der Fig. 483 alle möglichen Phasen berücksichtigt, so würde somit bis zur Temperatur t_4 E, von t_4 — t_7 D, von t_7 an A die stabile Phase sein. Keine dieser drei Phasen könnte in den betreffenden Temperaturintervallen in eine andere sich freiwillig umwandeln. Jede besitzt ein Stabilitätsgebiet, ist somit partiell stabil. Die Gleichgewichte $E \rightleftharpoons D$ bei t_4 und $D \rightleftharpoons A$ bei t_7 wären zugleich stabile Gleichgewichte. C und B der Fig. 483 wären Modifikationen, die bei dem gegebenen Druck total instabil sind.

Bei gegebenen äußeren Bedingungen kann, von Umwandlungspunkten abgesehen, immer nur eine Modifikation einer Substanz absolut stabil sein, für alle anderen besteht die Tendenz oder Möglichkeit, sich in diese Phase umzuwandeln, da ja in der Natur eine Vorliebe für die Zustände möglichst kleinsten thermodynamischen Potentials besteht. Daß aber der stabilste Zustand in Tat und Wahrheit nicht immer erreicht wird, zeigt eine einfache Überlegung. Wir untersuchen die Mineralien bei gewöhnlichem Atmosphärendruck und etwas variabler Zimmertemperatur. Es sind das ganz beliebige Werte, von denen nur einer, und dann ganz zufällig, mit den Werten eines Umwandlungspunktes übereinstimmen könnte. Wenn wir nun, wie das tatsächlich der Fall ist, von ein und derselben Substanz mehrere Modifikationen studieren können, so darf höchstens eine von ihnen stabil sein. Schon diese einfache Tatsache zeigt uns somit, daß auch im instabilen oder labilen Gebiet Modifikationen existieren können. Theoretisch dürfen wir annehmen, daß sie nicht unendlich lange Zeit haltbar sind, so daß von einer Tendenz ihrer Umwandlung in die stabile Modifikation tatsächlich die Rede sein kann. Das zeigt sich darin, daß oft durch Reiben oder bei Anwendung von sogenannten Katalysatoren die Umwandlung tatsächlich erfolgt. Man spricht daher in dem genannten Falle von Verzögerungserscheinungen oder von sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeiten. Durch die Katalysatoren würden diese Verzögerungserscheinungen aufgehoben, die Umwandlungsgeschwindigkeiten vergrößert. Ganz allgemein erhöht Temperatursteigerung derartige monotrope Umwandlungsgeschwindigkeiten.

Phasen, die sich bei gegebenen Bedingungen nur schwer in andere umwandeln, bezeichnet man als haltbar, und man kann dann die Haltbarkeitsgebiete gegenüber irgendwelchen Einflüssen experimentell abzugrenzen suchen. Selbstverständlich sind die Gebiete der absoluten Stabilität immer auch Gebiete absoluter Haltbarkeit. Bei der Prüfung

der mineralischen Modifikationen auf ihre Haltbarkeit im instabilen Gebiet findet man, daß es doch manche gibt, die darin sehr wenig haltbar sind. Besitzen zwei derartige Modifikationen bei gegebenem Druck einen enantiotropen stabilen Umwandlungspunkt, so wandelt sich beim Erreichen des Umwandlungspunktes stets die vorher stabile Modifikation in die nunmehr stabile um.

Eine bekannte, in der Natur außerordentlich häufig erfolgende Umsetzung dieser Art wird am besten das Wesen derartiger Erscheinungen demonstrieren. Es ist der Übergang $\text{Eis} \rightleftharpoons \text{Wasser}$. Der Vorgang des Schmelzens von Kristallen ist nämlich immer dann der enantiotropen Umwandlung zweier Modifikationen gleich zu setzen, wenn die Schmelze von Anbeginn an die gleiche Zusammensetzung wie der Kristall besitzt. Die Schmelze ist in solchen Fällen, wie jede Modifikation, einer der Aggregatzustände dieser Substanz.

Nun liegt der Umwandlungspunkt (Schmelzpunkt) $\text{Eis} \rightleftharpoons \text{Wasser}$ unter Atmosphärendruck bei 0° , also einer Temperatur, die an der Erdoberfläche in vielen Gebieten im Jahreslaufe teils unter-, teils überschritten wird. Da Kristallisationsverzögerungen oder gar Schmelzverzögerungen nur in geringem Maße auftreten, finden wir die Substanz H_2O je nach den klimatischen Temperaturen als Wasser oder Eis vor, und bei Änderung der Temperaturen findet Kristallisation oder Schmelzung statt. Der Vergleich gestattet noch einige Beziehungen abzuleiten. Es ist uns wohl bekannt, daß die Umwandlung $\text{Wasser} \rightarrow \text{Eis}$ unter Wärmeabgabe, die von $\text{Eis} \rightarrow \text{Wasser}$ unter entsprechender Wärmeabsorption erfolgt. Man nennt die auf Gramm- oder Molekulareinheit bezogene Wärmemenge (in Kalorien) Schmelzwärme. Analog ist die Umwandlung einer Modifikation in eine andere mit Wärmeaufnahme, beziehungsweise Wärmeabgabe verknüpft, die entsprechende Wärmemenge wird Umwandlungswärme Q genannt. Der Übergang $\text{Eis} \rightleftharpoons \text{Wasser}$ ist auch, wie der zweier Modifikationen, mit einer Volumänderung verknüpft. Diese Volumänderung Δv kann groß oder klein sein und steht im allgemeinen in keiner einfachen Beziehung zur Umwandlungswärme.

Nehmen wir an, ohne uns darüber Rechenschaft zu geben, ob eine so weitgehende Unterkühlung der Schmelze möglich sei, daß in der Fig. 483 A die Potentialkurve der Schmelze sei, so lassen sich noch weitere Folgerungen ziehen. Daß es in dieser Figur nur A sein kann, geht daraus hervor, daß bei Temperaturerhöhung jeder Stoff schmilzt, während bei tieferen Temperaturen die kristallisierten Phasen alle stabiler werden. t_7 ist dann nichts anderes als die stabile Schmelztemperatur von D ($\mu^D = \mu^A$). t_6, t_5, t_3 stellen Schmelzpunkte der dabei instabilen Modifikationen E, C, B dar, und wir erkennen, daß alle diese Schmelzpunkte bei tieferen Temperaturen liegen müssen, als der Schmelzpunkt der stabilen Modifikation.

Für konstante Temperatur und variablen Druck gelten ganz ähnliche Beziehungen.

Bei sehr kleinem Druck wird jede feste Phase zu verdampfen beginnen. Der Druck, bei dem bei gegebener Temperatur Dampf und feste Phase im Gleichgewicht sind, heißt Dampfdruck der betreffenden Phase. Ist μ^E das thermodynamische Potential dieser Phase, μ^G das des Dampfes, so ist bei diesem Druck $\mu^G = \mu^E$.

In Fig. 484 ist beispielsweise der Dampfdruck von E kleiner als von C, wobei C instabiler als E ist. Man leitet ohne weiteres ab, daß der Dampfdruck instabiler Modifikationen bei gegebener Temperatur größer ist als der Dampfdruck der stabilen Modifikation. Und daraus folgt weiter, daß die Löslichkeit instabiler Modifikationen in irgend einem Lösungsmittel größer ist als die der stabilen Modifikation.

Kehren wir nach diesen Einzelbetrachtungen wieder zur Betrachtung der Gesamtabhängigkeit von Temperatur und Druck zurück.

Wir wählen als Beispiel die Substanz S, Schwefel. Schwefel besitzt zwei partiell stabile Modifikationen, den rhombischen und monoklinen Schwefel. Beim Druck von einer Atmosphäre liegt der enantiotrope Umwandlungspunkt bei $95,3^\circ$ (Temperatur durchwegs in Celsiusgraden). Unterhalb dieser Temperatur ist der rhombische, oberhalb der monokline Schwefel stabil. Der Umwandlungspunkt ändert sich mit dem Druck derart, daß er beispielsweise beim Druck von 1320 kg/cm^2 bei 151° liegt.

Bei Atmosphärendruck schmilzt der rhombische Schwefel instabil bei $112,8^\circ$, der monokline stabil bei $119,25^\circ$. Bei relativ kleinen Drucken verdampfen sowohl die festen wie die flüssigen Phasen.

Wir denken uns die Schnittkurven der μ -Flächen von Schwefeldampf (G), rhombischem (Rh), monoklinem (M) Schwefel und Schmelze (L) auf die P-T-Ebene projiziert. Es ist in Fig. 485:

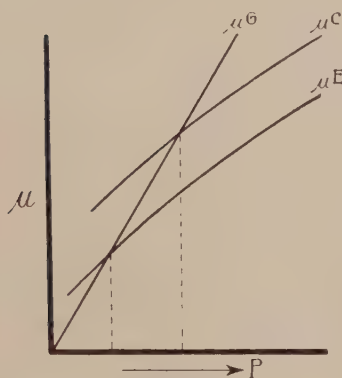


Fig. 484. Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale zweier Modifikationen und des Dampfes einer Substanz. Der Dampfdruck ist für die stabile Modifikation (Gleichgewicht $G \rightleftharpoons E$) kleiner als für die instabile (Gleichgewicht $G \rightleftharpoons C$).

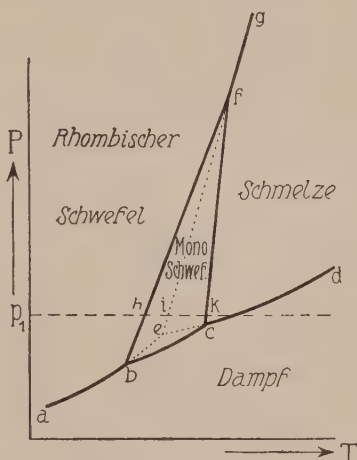


Fig. 485. Zustandsdiagramm des Schwefels mit Stabilitätsfeldern.

- a b e = die Kurve $\mu^G = \mu^{Rh}$, also die Gleichgewichtskurve Rh-Schwefel \rightleftharpoons Schwefeldampf (Dampfdruckkurve des rhombischen Schwefels);
- b c = die Kurve $\mu^M = \mu^G$, also die Gleichgewichtskurve M-Schwefel \rightleftharpoons Schwefeldampf (Dampfdruckkurve des monoklinen Schwefels);
- e c d = die Kurve $\mu^L = \mu^G$, also die Gleichgewichtskurve Schmelze \rightleftharpoons Dampf (Dampfdruckkurve der Schmelze);
- b f = die Kurve $\mu^{Rh} = \mu^M$, also die Gleichgewichtskurve Rh-Schwefel \rightleftharpoons monokliner Schwefel (Umwandlungskurve Rh-Schwefel \rightleftharpoons monokliner Schwefel);
- e f g = die Kurve $\mu^{Rh} = \mu^L$, also die Gleichgewichtskurve Rh-Schwefel \rightleftharpoons Schmelze (Schmelzkurve von rhombischem Schwefel);
- c f = die Kurve $\mu^M = \mu^L$, also die Gleichgewichtskurve M-Schwefel \rightleftharpoons Schmelze (Schmelzkurve von monoklinem Schwefel).

Ist $p_1 = 1$ Atmosphäre, so entspricht Punkt h der Temperatur von $95,3^\circ$, Punkt i der Temperatur von $112,8^\circ$, k der Temperatur von $119,25^\circ$.

Je drei der vier μ -Flächen können sich in einem Punkte schneiden. Es gibt Punkt b Temperatur und Druck an, bei denen Dampf, rhombischer und monokliner Schwefel im Gleichgewicht sein können ($\mu^G = \mu^{Rh} = \mu^M$). Punkt e entspricht dem labilen Gleichgewicht rhombischer Schwefel, Schmelze, Dampf; Punkt c dem Gleichgewicht monokliner Schwefel, Schmelze, Dampf; Punkt f endlich dem Gleichgewicht rhombischer Schwefel, monokliner Schwefel, Schmelze. Jeder dieser Punkte heißt ein Tripelpunkt.

Links von a b f g liegt die μ^{Rh} -Fläche am tiefsten, der rhombische Schwefel ist stabil. Im Gebiet b c f liegt die μ^M -Fläche am tiefsten, der monokline Schwefel ist stabil. Rechts von g f c d liegt die μ^L -Fläche am tiefsten, die Schmelze ist stabil. Unterhalb a b c d liegt die μ^G -Fläche am tiefsten, der Dampf ist stabil. Die PT-Ebene wird somit durch die Gleichgewichtskurven in Felder (die sogenannten Stabilitätsfelder) geteilt, die über die absolut stabilen Phasen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken Aufschluß geben.

Man nennt derartige Diagramme wie Fig. 485 Zustandsdiagramme. Die Beziehungen der Modifikationen zueinander sind hinsichtlich der Stabilität erst geklärt, wenn das Zustandsdiagramm bekannt ist. Es fragt sich, ob wir wenigstens über den ersten allgemeinen Verlauf der Gleichgewichtskurven in PT-Diagrammen bei Kenntnis gewisser Größen unter dem Druck von einer Atmosphäre etwas aussagen können. Aus den Gleichungen der ζ -Funktionen und der daraus abgeleiteten thermodynamischen Potentiale ergibt sich die Abhängigkeit von P und T einer Gleichgewichtskurve zweier Modifikationen ein und derselben Substanz in Form der Gleichung¹⁾:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{41,30 Q}{T \Delta v},$$

wo ΔT die Änderung der Umwandlungstemperatur bei einer möglichst kleinen Änderung des Druckes um ΔP (in Atmosphären gemessen) darstellt. Q ist die Umwandlungswärme in Kalorien pro Gramm, T ist die Umwandlungstemperatur bei 1 Atmosphäre Druck, Δv die Volumänderung pro Gramm der Substanz bei der Umwandlung der einen Modifikation in die andere. Hierbei wird die Umwandlungswärme positiv gerechnet, wenn beim Übergang der Modifikation 1 in 2 (wobei die Volumdifferenz $\Delta v = v_2 - v_1$)

Wärme aufgenommen wird. $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ gibt über die Richtung der Gleichgewichtskurven in dem Punkte Auskunft, für den Q, Δv und T bestimmt werden (beispielsweise bei 1 Atmosphäre).

Betrachten wir die Reaktion in dem Sinne, wie sie bei Wärmezufuhr erfolgt, so ist $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ (beziehungsweise die Tangente an die Kurve) $+$, wenn Δv positiv ist, negativ, wenn Δv negativ ist.

Nun wird bei der enantiotropen Umwandlung einer bei tieferen Temperaturen stabileren in eine bei höheren Temperaturen stabilere Modifikation stets Wärme aufgenommen ($Q = +$). Ist dann gleichzeitig Δv positiv, das heißt: besitzt die unter Wärmezufuhr entstehende Modifikation größeres Volumen, so verläuft die Umwandlungskurve in unserer Figur nach rechts. Die Modifikation mit kleinerem Volumen dehnt das Feld größerer Stabilität bei höheren Drucken nach höheren Temperaturen hin aus. Ist Δv negativ, so verläuft die Umwandlungskurve nach links, die Modifikation mit kleinerem Volumen dehnt ihr stabileres Feld bei höherem Druck nach niedrigeren Temperaturen aus. Über die bei einer Umwandlung auftretende Volumänderung gibt ein Vergleich der spezifischen Volumen oder Dichten beider Modifikationen direkt Aufschluß.

¹⁾ Erhalten durch die Integration der allgemeinen Differentialgleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T \Delta v}.$$

Ist eine bei tiefen Temperaturen sicher instabile Modifikation bedeutend dichter als die stabile, so ist immer noch die Möglichkeit vorhanden, daß diese dichtere Modifikation unter hohem Druck stabiler werden kann als die andere. Je geringer unter sonst gleichen Bedingungen Δv ist, umso weniger ändert sich eine enantiotrope Umwandlungstemperatur mit dem Druck. Ein Vergleich der bei Modifikationsänderungen auftretenden Wärmetönungen und der Dichteunterschiede erlaubt somit schon, über die Verhältnisse unter anderen Bedingungen etwas auszusagen.

Neuerdings gestattet das sogenannte *Nernstsche* Wärmetheorem, aus der Umwandlungswärme bei einer Temperatur und der Temperaturfunktion der spezifischen Wärme die Stabilitätsverhältnisse bei konstantem Druck vollständig zu berechnen. Die Umwandlungswärme bezieht sich dabei auf monotrope oder enantiotrope Reaktionen.

So wichtig die Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse, wie sie ein Zustandsdiagramm vermittelt, auch ist, so wenig vermittelt sie eine allgemeine Lösung der den Mineralogen interessierenden Probleme. Wohl erhalten wir dabei Auskunft über die Richtung, in welcher Umwandlungen erfolgen können. Es fehlen aber die Daten, welche angeben, unter was für Bedingungen Modifikationen unabhängig von ihrem Stabilitätsgrad durch Neukristallisation entstehen. Die Stabilitätsfelder sind im allgemeinen weder identisch mit den Existenzfeldern noch mit den Bildungsfeldern. Welche von mehreren relativ haltbaren Modifikationen unter gewissen Umständen durch Neukristallisation entsteht, ist thermodynamisch nicht berechenbar. Man kann die derartigen Bildungsbereiche oder Bildungsfelder irgend welchen Einflüssen gegenüber nur experimentell abzugrenzen suchen. Ihre Kenntnis ist es gerade, die dem Mineralogen über die Entstehungsbedingungen natürlicher Modifikationen Aufschluß gibt.

Ein von *Allen* und *Crenshaw* untersuchtes Beispiel möge die Sachlage verdeutlichen.

ZnS tritt, wie bereits Seite 499 erläutert wurde, in der Natur in zwei Modifikationen auf, der kubisch hemimorph kristallisierenden Zinkblende und dem trigonal oder hexagonal hemimorph kristallisierenden Wurtzit. Zinkblende ist bei Atmosphärendruck bis hinauf zu 1020° stabiler als Wurtzit. Kristallisiertes Zinksulfid läßt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf saure Zinklösungen (Sulfatlösungen) bei erhöhter Temperatur im Autoklaven darstellen. Es wird dabei als Wurtzit oder Zinkblende ausgeschieden, je nach der Endkonzentration der durch die Reaktion entstandenen Schwefelsäure. Auch bei tieferen Temperaturen ausgeschiedener Wurtzit wandelt sich beim weiteren Erhitzen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration in Zinkblende um.

Fig. 486 gibt über die Beziehungen Aufschluß. Die Temperaturen und Säuregrade (Endkonzentrationen), die durch das Feld oberhalb der Kurve AB dargestellt werden, führen zu reinem Wurtzit, diejenigen des Feldes unterhalb CD zu reiner Zinkblende, während im dazwischen gelegenen Felde Gemische beider Modifikationen gefunden werden. Erhöhte Säurekonzentration begünstigt somit die Bildung und Haltbarkeit der instabilen Modifikation Wurtzit. Damit steht in Übereinstimmung, daß wir annehmen dürfen, in der Natur sei Zinkblende oft aus wenig sauren oder gar alkalischen Lösungen ausgefallen, Wurtzit sekundär aus schwefelsäurereichen Lösungen, wie sie in der Oxydationszone häufig sind.

Das zeigt, daß je nach dem Zustand der Lösungen der eine oder andere der zwei Seite 500 näher beschriebenen Baupläne sich in erster

Linie herauszubilden trachtet. Es mag dies im Zusammenhang stehen mit der Molekularkonstitution jener Teilchen, die für die Kristallisation in Frage kommen.

Je verschiedenartiger die Baupläne zweier oder mehrerer Modifikationen einer Substanz sind, um so verständlicher erscheint uns die Möglichkeit des Auftretens und der Bildung auch instabiler Formen, um so eher ist zu erwarten, daß die Molekularkonstitution im Lösungs- oder Gaszustand von Einfluß auf die Art der resultierenden Kristallverbindung sein wird. Stehen aber zwei Modifikationen in der Beziehung α, β zueinander, wie sie Seite 507 bis 513 erläutert wurde, so handelt es sich im wesentlichen nur um zwei verschiedene Zustände des gleichen Bauplanes, die bestimmten Temperatur-Druckbereichen eindeutig zuge-

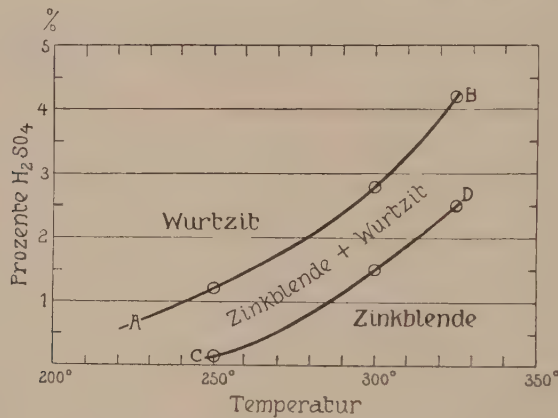


Fig. 466. Bildung von Wurtzit und Zinkblende in Abhängigkeit von Temperatur und Endkonzentration der Säure.

ordnet sind. Diese Modifikationen verhalten sich also von vornherein enantiotrop zueinander.

Da solche Umwandlungen, wie leicht zu verstehen ist, meistens glatt bei der Gleichgewichtstemperatur von statten gehen, da ferner keine sehr große Volumänderung sie begleiten kann, die eine erhebliche Beeinflussung durch Druck zur Folge hat, haben sie als Standardwerte sogenannter „geologischer Thermometer“ Bedeutung erlangt. Gelingt es uns beispielsweise darzutun, daß ein natürlich gebildeter Quarzkristall bei der Abkühlung auf die Untersuchungstemperatur eine α - β -Umwandlung durchgemacht hat, so können wir behaupten, daß er oberhalb 575° gebildet worden ist.

Es gibt nun, wie *Wright* und *Larsen*, sowie *Mügge* gezeigt haben, in der Tat einige Kennzeichen, die für stattgefundene Umwandlung sprechen. Ein negatives Kennzeichen ist die eindeutig trigonal enantiomorphe natürliche Flächenbegrenzung (trigonales Trapezoeder). Quarze, die äußerlich den trigonalen Habitus im Gegensatz zum hexagonalen erkennen lassen, sind sicherlich unterhalb 575° gebildet worden. Die

Leucite mit der vollständig pseudokubischen Form sind wohl alle oberhalb 600° als wirklich kubische Kristalle gebildet worden und erst bei der Abkühlung in ein doppelbrechendes Aggregat zerfallen.

Eine interessante Beziehung hat *Vorländer* beim Studium der Umwandlungserscheinungen der Alkaliperchlorate gefunden. Die verschiedenen Perchlorate kristallisieren rhombisch, wandeln sich aber bei höheren Temperaturen enantiotrop in kubische Modifikationen um. In der Reihe:

	NaClO_4	KClO_4	RbClO_4	CsClO_4
Umwandlungstemperatur bei Atmosphärendruck	308°	300°	279°	219°

fällt nun mit steigender Elektronenzahl des Kations die Umwandlungstemperatur.

Andererseits gibt es, wie der Verfasser dartat, Umwandlungen, bei denen gerade das Umgekehrte der Fall ist. So wandeln sich sowohl die Na- wie die K-Salze der Schwefel- und Chromsäure enantiotrop von der rhombisch pseudohexagonalen in eine hexagonale Modifikation um. Die zugehörigen Temperaturen sind:

	Na_2SO_4	K_2SO_4	Na_2CrO_4	K_2CrO_4
Umwandlungstemperatur bei Atmosphärendruck	233°	595°	413°	666°

Es ist nicht ganz unmöglich, daß in den zwei verschiedenen Fällen der Anstoß zur Umwandlung von den verschiedenen Ionenbestandteilen ausgeht; bei den Perchloraten beispielsweise vom Anion, bei den Sulfaten und Chromaten von den Kationen. Es wird von Interesse sein, derartige gesetzmäßige Beziehungen weiter zu verfolgen, sie können unter Umständen von großem Wert für die Beurteilung der Modifikationsänderungen werden.

Fassen wir unsere Erörterungen zusammen:

Die Beziehungen der Modifikationen zueinander werden einmal durch den Stabilitätsgrad bestimmt. Es können sich unter gegebenen Bedingungen gleich stabile Modifikationen wechselseitig (enantiotrop) ineinander umwandeln, sonst immer nur die weniger stabile in die stabilere. Absolut stabil kann, von besonderen Gleichgewichtsbedingungen abgesehen, stets nur eine Modifikation sein. Zwei Modifikationen können sich im Untersuchungsintervall monotrop oder enantiotrop zueinander verhalten. Im letzteren Falle wechselt der Stabilitätsgrad, und zwar unter gegebenem Druck bei ganz bestimmter Temperatur (Umwandlungspunkt). Die Änderung der Umwandlungspunkte mit dem Druck ist von der Wärmetönung und der Volumänderung der Umwandlungsreaktion abhängig, so daß bei Kenntnis dieser Größen (und ihrer Temperaturfunktionen) über die Stabilitätsfelder erste Aussagen möglich sind. Instabile Modifikationen können unter gewissen Bedingungen sehr haltbar sein. Während die thermodynamischen Bedingungen über die Richtung allfälliger Umwandlungen vollkommen Aufschluß geben, sagen sie über die Geschwindigkeit, mit der diese Umwandlungen stattfinden, nichts aus. Neben den Haltbarkeitsbeziehungen sind die Bildungsbereiche auszuwerten, die mit den Stabilitätsfeldern nicht identisch zu sein brauchen. Erst nach Kenntnis all dieser Größen lassen sich die

Tabelle 40. Die wichtigsten

Chemische Zusammen- setzung	Mineralname	Symmetrie	Dichte	Härte
C	Graphit (schwarz)	Rhomboedrisch holoedrisch	2,1	$\frac{1}{2}$ —1
	Diamant (farblos)	Kubisch holo- edrisch (Anklänge an Hemimorphie)	3,5	10
S	Monokliner Schwefel (gelb)	Monoklin holoedrisch	?	?
	Rhombischer Schwefel (gelb). Außerdem noch wenig bekannte andere Modifikationen	Rhombisch holoedrisch (mit Anklängen an Hemiedrie)	1,9—2,1	2
FeS ₂	Pyrit (speisgelb)	Kubisch paramorph	5,027	6—6 $\frac{1}{2}$
	Markasit (speisgelb)	Rhombisch holoedrisch	4,887	6—6 $\frac{1}{2}$
Cu ₂ S	Kubischer Kupferglanz, schwärzlich bleigrau, oft blau angelaufen	Kubisch holoedrisch	—	—
	Kupferglanz (Chalkosin, Chal- cocit)	Rhombisch (pseudo-hexagonal)	5,8	2 $\frac{1}{2}$ —3
ZnS	Wurtzit (Strahlenblende), meist dunkelbraun	Rhomboedrisch oder hexagonal (wohl hemimorph)	um 4	3 $\frac{1}{2}$ —4
	Zinkblende (Sphalerit), diamant- glänzend, halbmimetallisch mit wechselnder Farbe, spaltbar (110)	Kubisch hemimorph	3,9—4,2	3 $\frac{1}{2}$ —4
HgS	Zinnober, cochenille—scharlach- rot	Rhomboedrisch enantiomorph	8—8,2	2—2 $\frac{1}{2}$
	Metacinnabarit, meist schwärz- lich, ? dritte Modifikation	? Kubisch hemimorph	7,8	?
[SbS ₃]Ag ₃	Pyrrargyrit (Rotgiltigerz), kar- mesinrot—rötlich bleigrau, re- lativ dunkel	Rhomboedrisch hemimorph	5,8	ca. 2 $\frac{1}{2}$
	Pyrostilpnit (Feuerblende), gelblich hyazinthrot	Monoklin	4,2—4,3 ?	2 $\frac{1}{2}$
[AsS ₃]Ag ₃	Proustit (Rotgiltigerz), coche- nillrot, relativ hell	Rhomboedrisch hemimorph	5,5—5,6	ca. 2 $\frac{1}{2}$
	Xanthokon (Rittingerit), pome- ranzgelbrot	Monoklin	5,54 ?	2 $\frac{1}{2}$

polymorphen Mineralien

Stabilitätsbeziehungen	Bildungsbedingungen
Bei gewöhnlichem Druck Graphit durchwegs stabiler als Diamant (Diamant also monotrop zu Graphit). Fraglich, ob bei sehr hohen Drucken Diamant stabiler wird.	Diamanten wurden gelegentlich, meist durch Zersetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen, aus Schmelzen unter Druck dargestellt.
Rh. Schwefel \longleftrightarrow Mkl. Schwefel (1 Atm.) 95,3° Die einzelnen Modifikationen sind auch in den instabilen Gebieten ziemlich lange haltbar. Die übrigen, wenig untersuchten und fraglichen Modifikationen sind wohl bei gewöhnlichem Druck total instabil.	Oberhalb 95,3° gebildeter Schwefel meist monoklin. Er wandelt sich beim Abkühlen bei längerer Dauer in rhombischen Schwefel um.
Bei gewöhnlichem Druck Pyrit bei allen Temperaturen stabiler als Markasit. Vielleicht gibt es aber α - β -Modifikationen von Pyrit. Die monotrope Umwandlungsgeschwindigkeit Markasit \rightarrow Pyrit ist von 500° an ziemlich groß, so daß oberhalb dieser Temperatur Markasit nicht mehr haltbar ist. Markasit zersetzt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur leichter als Pyrit.	Bei der Bildung von FeS_2 aus Ferrosulfatlösungen durch Reduktion entstehen bei Temperaturen zwischen 200° und 300° je nach Säurekonzentration Pyrit oder Markasit oder beide. Die Bildung des Markasites wird zunächst durch größere Säurekonzentration gegenüber Pyrit begünstigt.
Rhombisches Cu_2S \longleftrightarrow Kubisches Cu_2S 91° Ziemlich glatter Umwandlungspunkt. In der Natur daher nur Chalkosin. Die Umwandlung wird verzögert, wenn S, bezw. CuS in fester Lösung vorhanden ist.	Vielleicht entspricht die Dimorphie des verwandten Ag_2S (kubisch als Silberglanz (Argentit), rhombisch als ?Akanthit) der künstlich realisierbaren Polymorphie von Cu_2S . Viele Silberglanze sind bei gewöhnlicher Temperatur nurmehr pseudokubisch.
Zinkblende \longleftrightarrow Wurtzit 1020° Wurtzit bei tiefen Temperaturen lange haltbar.	Wurtzit entsteht besonders aus sauren, Zinkblende aus weniger sauren bis alkalischen Lösungen bei Temperaturen zwischen 200°–400° unter Druck. (Siehe S. 524.)
Zinnober bei gewöhnlichem Druck wohl einzig stabile Form.	Zinnober bildet sich mehr aus alkalischen, Metacinnabarit aus sauren Lösungen.
Pyrargyrit wohl einzig stabile Form bei gewöhnlichem Druck. Pyrostilpnit also im Vergleich dazu monotrop oder total instabil.	Aus der Schmelze entsteht nur Pyrargyrit.
Proustit wohl einzig stabile Form bei gewöhnlichem Druck.	Aus der Schmelze entsteht nur Proustit.

Tabelle 40

Chemische Zusammen- setzung	Mineralname	Symmetrie	Dichte	Härte
Sb_2O_3	Valentinit } farblos Senarmontit }	Rhombisch Pseudokubisch und kubisch	5,57 5,2—5,3	$2\frac{1}{2}$ —3 2 — $2\frac{1}{2}$
As_2O_3	Claudetit } farblos Arsenolith } (Arsenikblüte, Arsenblüte)	Monoklin Kubisch	3,85 3,7	— $1\frac{1}{2}$
SiO_2	β , α -Cristobalit } farblos β , α -Tridymit } β , α -Quarz } Chalcedon (faserig)	Pseudokubisch und kubisch Pseudohexagonal und hexagonal Rhomboidisch und hexagonal enantiomorph	2,33 2,32 2,65	? 7 7
TiO_2 vorwiegend durch Fe gefärbt	Rutil, rotbraun—schwarz, op- tisch positiv Anatas, gelb, braun, indigoblau, schwarz, optisch negativ Brookit, rotbraun—schwarz	Tetragonal holoedrisch $a:c = 1:0,6442$ Tetragonal holoedrisch $a:c = 1:1,777$ Rhombisch holoedrisch	4,2—4,3 3,83—3,95 3,87—4,07	6 — $6\frac{1}{2}$ $5\frac{1}{2}$ —6 $5\frac{1}{2}$ —6
$[\text{CO}_3]\text{Ca}$	Calcit } Aragonit } weiß Vaterit } farblos	Rhomboidisch holoedrisch Rhombisch holoedrisch (pseudohexagonal) ? Monoklin	2,72 2,9—3,0	3 $3\frac{1}{2}$ —4
$[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{Ca}_2$	Pseudowollastonit Wollastonit	Pseudohexagonal Monoklin	2,9 2,8—2,9	? $4\frac{1}{2}$
$[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{Mg}_2$	Klinoenstatit-Enstatit (Augite) Kupfferit—Anthophyllit (Hornblenden)	Monoklin— Rhombisch Monoklin— Rhombisch mit anderen Achsenverhält- nissen	3,17—3,19 2,86	— —
$[\text{SiO}_6]\text{Al}_2$	Sillimanit } Andalusit } an sich farblos, Disthen } Andalusit leicht pleochroitisch	Rhombisch holoedrisch Rhombisch holoedrisch Triklin	3,25 3,1—3,2 3,56—3,68	$6\frac{1}{2}$ —7 7 — $7\frac{1}{2}$ $4\frac{1}{2}$ —7
$[\text{SiO}_4]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$	Carnegieit } an sich Nephelin } farblos	Triklin holoedrisch Hexagonal paramorph	2,51 2,62	— 5—6

(Fortsetzung)

Stabilitätsbeziehungen	Bildungsbedingungen
Unbekannt.	Beide Modifikationen scheinen sich aus Lösungen nebeneinander bilden zu können.
Unbekannt.	Wie bei Sb_2O_3 .
$\alpha\text{-Quarz} \xrightleftharpoons{870^\circ} \alpha\text{-Tridymit} \xrightleftharpoons{1470^\circ} \alpha\text{-Cristobalit}$ $\beta\text{-Tridymit}$ und $\beta\text{-Cristobalit}$ sind bei gewöhnlichem Druck total instabil. Chalcodon ist keine besondere Modifikation, sondern nur eine faserige Ausbildung von Quarz. Bei höheren Temperaturen ist sicher Rutil die bei gewöhnlichem Druck einzig stabile Form. Die übrigen Beziehungen unbekannt.	Tridymit und Cristobalit bilden sich besonders aus pneumatolytischen (sauren) Lösungen auch bei tieferen Temperaturen als 870° und sind dann recht haltbar. Anatas und Brookit bilden sich auch als instabile Phasen bei Temperaturen bis Rotglut. Höhere Temperatur begünstigt Rutilbildung. In der Natur kommen oft alle drei Mineralien nebeneinander oder in nächster Nähe vor.
Bei gewöhnlichem Druck einzig stabile Form = Calcit. Aragonit, Vaterit dazu monotrop. Oberhalb 400° wandelt sich Aragonit glatt in Calcit um.	Aragonit und Vaterit entstehen bei Ausscheidungen oft zuerst und wandeln sich dann in Calcit um. In der Lösung vorhandene Magnesiumsalze, besonders aber Temperaturerhöhung, begünstigen die Aragonitbildung.
$\text{Wollastonit} \xrightleftharpoons{1190^\circ} \text{Pseudowollastonit}$ Stabil ist MgSiO_3 wohl nur als Klinoenstatit oder Enstatit, die beide vielleicht im Verhältnis von Einzelindividuen zu Zwillingstöcken zueinander stehen.	In der Natur wird nur Wollastonit beobachtet. Von den Mischkristallen der Augite und Hornblenden sind die letzteren vermutlich partiell stabil. Sie entstehen vorwiegend bei hydrothermalen Prozessen.
Bei höheren Temperaturen wandeln sich Andalusit und Disthen sicherlich in Sillimanit um. Bei tieferen Temperaturen sind alle drei sehr haltbar. Eine oft Mn-haltige Modifikation, Viridin, ist von Andalusit nur optisch verschieden.	Disthen entsteht in der Natur besonders gern unter Druck- oder Streßeinfluß. Experimentelle Studien fehlen gänzlich.
$\text{Nephelin} \xrightleftharpoons{1248^\circ} \text{Carnegieit}$ Aus der Schmelze scheidet sich oberhalb 1248° stets Carnegieit aus, der dann leicht unterkühlt werden kann. In der Natur in Mischkristallen bekannt.	

Bedingungen der Entstehung und Veränderung von Modifikationen einer Substanz in der Natur überblicken.

Wir können aber im großen zwischen zweierlei Modifikationstypen, die durch Übergänge verbunden sind, unterscheiden.

1. Solche, mit sehr einfacher kristallographischer Beziehung zwischen den einzelnen Formen (α - β -Beziehung). Für sie ist die Umwandlung ein rein innerstrukturelles Phaenomen, wobei im großen das Kristallgebäude erhalten bleibt. Derartige Umwandlungen sind ihrem Charakter nach enantiotrop, sie sind nur Knickpunkte innerhalb der zu einem einzigen Bautypus gehörigen Kurven der Temperatur-Druckabhängigkeit irgendeiner physikalischen Eigenschaft. Bemerkbar machen kann sich der bei der Umwandlung maßgebende Einfluß schon vorher durch Pseudosymmetrie oder durch einseitig gerichtete, besonders intensive kristallographische Veränderungen bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur. Die Haltbarkeit der Einzelmodifikationen in den weniger stabilen Gebieten ist meistens eine sehr geringe, das heißt, die Umgruppierung erfolgt notwendig bei der zugehörigen Temperatur. Deshalb können derartige Umwandlungspunkte zur Festlegung von Mineralbildungstemperaturen benutzt werden.

2. Ganz anders verhält sich die zweite Gruppe von Modifikationen. Von der ersten Gruppe wird man in der Natur gewöhnlich nur die eine Modifikation bei der Untersuchungstemperatur vorfinden. Die Formen des zweiten Typus (Zinkblende-Wurtzit, Graphit-Diamant, Quarz-Tridymit-Cristobalit, Calcit-Aragonit usw.) können einzeln als Mineralien auftreten. Die kristallographischen Beziehungen zwischen ihnen sind nicht so einfach wie im ersten Falle. Größere Umstellungen (Translationen, Schiebungen usw.) sind mit der Umwandlung verknüpft, oder es zerfällt das ganze Kristallgebäude und entsteht im anderen Bautypus neu. Die Modifikationen verhalten sich monotrop oder enantiotrop zueinander. Häufig ist die eine Form auch unter Bedingungen haltbar, wo sie instabiler ist als die andere. Sie kann auch unter derartigen Verhältnissen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Konstitution der Lösungen (bezw. der darin vorhandenen Moleküle) neu gebildet werden. Es gilt dann vor allem, die Haltbarkeitsgebiete und Bildungsfelder zu bestimmen, während die Festlegung eventueller Gleichgewichtsbedingungen nur zur Klarstellung der Stabilitätsverhältnisse, des Richtungssinnes eventueller Umwandlungen, notwendig ist.

Für beide Gruppen sind die mineralogisch wichtigsten Einzelfälle zusammengestellt. Die Umwandlungsgleichungen wurden stets so geschrieben, daß sie von links nach rechts unter Wärmezufuhr von staten gehen. Die rechtsstehende Modifikation ist somit die bei höherer Temperatur beständigere. Alle Temperaturangaben beziehen sich auf den gewöhnlichen Druck von einer Atmosphäre.

α - β -Umwandlungen findet man beispielsweise bei folgenden Mineralien:

SiO_2	β -Quarz (rhomboedrisch-enantiomorph, bezw. trigonal-enantiomorph)	\longleftrightarrow 575°	α -Quarz (hexagonal enantiomorph);
	β -Tridymit (pseudohehexagonal)	\longleftrightarrow 163°	α -Tridymit (hexagonal);
	β -Cristobalit (pseudokubisch)	\longleftrightarrow 230°	α -Cristobalit (kubisch);
β -Boracit (pseudokubisch)		\longleftrightarrow 265°	α -Boracit (kubisch);
$[\text{AlF}_6]\text{Na}_3$ β -Kryolith (monoklin, pseudokubisch)		\longleftrightarrow 570°	α -Kryolith (kubisch);
$\text{Cl}(\text{NH}_4)$ β -Salmiak (kubisch enantiomorph)		\longleftrightarrow 160°	α -Salmiak (kubisch holoedrisch)
$[\text{SO}_4]\text{Na}_2$ β -Thenardit (rhombisch, pseudohehexagonal)		\longleftrightarrow 233°	α -Thenardit (hexagonal);
$[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$ β -Leucit (pseudokubisch)		\longleftrightarrow 600°	α -Leucit (kubisch);
$[\text{ZrO}_4 \cdot 3\text{SiO}_2]_{\text{H}_2}^{\text{K}} \text{H}_2\text{O}$ β -Katapleüit (monoklin, pseudohehexagonal)		\longleftrightarrow 640°	α -Katapleüit (hexagonal) (Kali-Katapleüit).

Einige wichtige Modifikationsbildungen vom zweiten Typus sind in Tabelle 40 zusammengestellt. Die Dichte bezieht sich auf Zimmertemperatur. Die stabile, oder bei höheren Temperaturen stabile Form ist stets an die Spitze gestellt. (Siehe Seite 526—529.)

3. Isomorphie, Morphotropie und Isotypie

Die Erscheinung, daß chemisch verschiedene Substanzen ähnliche Strukturen und infolgedessen auch ähnliche Kristallformen besitzen, ist ebenfalls von *E. Mitscherlich* entdeckt und Isomorphie (Gleichgestaltigkeit) genannt worden. Von vornherein sei betont, daß die Bezeichnung insofern irreführend ist, als es sich nicht um vollkommene Gleichheit (isos = gleich) der Struktur oder der Kristallgestalt handelt, sondern nur um eine große Ähnlichkeit. Bedenken wir, daß alle physikalischen Eigenschaften, die Massenteilchenabstände und infolgedessen bei nicht-kubischen Kristallen auch die Achsenverhältnisse ein und derselben Kristallart sich mit Temperatur und Druck ändern, so wird klar, daß bei verschiedenen chemischen Substanzen diese Größen ebenfalls nicht absolut gleich sein können. Man würde vielleicht besser von Homöomorphismus (homoios = ähnlich) statt von Isomorphismus sprechen, sind es doch schließlich gerade diese Unterschiede, die auch da, wo sie geringfügig sind, das Hauptinteresse auf sich vereinigen.

Es handelt sich somit bei der Isomorphie um eine strukturelle Verwandtschaft (nicht Gleichheit) chemisch verschiedener Kristallarten. Nun sind alle Begriffsbegrenzungen, die sich auf verwandtschaftliche Beziehungen gründen, unbestimmt. Man kann die Verwandtschaft enger oder weiter fassen, man kann die Erfüllung gewisser Bedingungen verlangen, ohne daß sich dafür eine über-

zeugende Rechtfertigung geben läßt. Wir wollen daher von Anfang an von einer engeren Abgrenzung absehen und die Erscheinung als Verwandtschaftserscheinung verschiedenen Grades betrachten.

Unter Berücksichtigung der die Massenteilchen zusammenhaltenden Kristallbindungskräfte können wir einen Kristall grob mechanisch vergleichen mit einem Baugerüste von individueller Eigenart der Bausteine und des architektonischen Planes für jede Kristallart. Wenn nun bei zwei Substanzen trotz teilweiser Verschiedenheit des Materiales Baumotiv und Dimensionen nahezu gleich sind, so wird der Ersatz einzelner Teile des einen Gerüstes durch solche des anderen möglich sein. Diese Möglichkeit, daß zwei isomorphe Substanzen in verschiedenen Mischungen kristallisieren können und dabei einheitliche Kristalle ergeben, finden wir tatsächlich häufig verwirklicht. Denn was beim starrmechanischen Gebäude nicht der Fall ist, kann hier noch eintreten: ein Ausgleich vorhandener Differenzen der Einzeltypen im gemischt zusammengesetzten Kristall. Kristalle dieser Art werden ebensowenig eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen, wie etwa grob heterogene Mischungen zweier Kristallarten in wechselndem Verhältnis, hingegen wird die Summe der sich teilweise ersetzenden Bestandteile in stöchiometrischer Beziehung zu den übrigen Teilen der Verbindung stehen. Man faßt in den Formeln, durch Komma getrennt, die vikariierenden Bestandteile in einer Klammer zusammen. Man nennt solche Kristalle Mischkristalle. In fälschlicher Übertragung des Begriffs der Lösungen auf den festen Zustand hat man sie auch als feste Lösungen bezeichnet. $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ ist somit ein Mischkristall von NaCl und KCl .

Betrachten wir Mischkristalle im Moment ihrer Entstehung, so besteht der Unterschied gegenüber einfachen Kristallen im folgenden:

Während bei der Kristallisation der letzteren eine einzige Molekelart, oder dann Teilmolekeln, in ganz bestimmtem, valenzchemisch deutbarem, stöchiometrischem Verhältnis sich zu einem Individuum zusammensetzen, findet bei den Mischkristallen ein Zusammenkristallisieren verschiedener Molekelarten statt in Verhältnissen, die von Druck, Temperatur und Konzentration der flüssigen Lösungen, Dämpfe oder Gasgemische abhängig sind. Doch entstehen auch in diesem Fall homogen erscheinende Kristalle von ganz bestimmten physikalischen Eigenschaften. Diese Eigenschaften sind ihrerseits von der Zusammensetzung abhängig. Die Einzelkomponenten sind also nicht mehr rein, sondern in wechselnden Verhältnissen gemischt auskristallisiert. Dabei brauchen, wenn beispielsweise Mischkristalle zweier Komponenten nur bis zu einem bestimmten Prozentsatz erhalten werden, nicht gleichzeitig beide Komponenten rein für sich in der entsprechenden Form darstellbar zu sein.

Es kann jedoch auch sein, daß die wechselnde und von äußeren Bedingungen abhängige Zusammensetzung der Mischkristalle dadurch entsteht, daß den Massenteilchen im Kristallgebäude noch gewisse Partialkräfte zukommen, die wenigstens teilweise durch andere Molekeln abgesättigt werden, wobei von Isomorphismus zweier oder mehrerer Grundsubstanzen nicht wohl gesprochen werden kann. Schließlich ist auch denkbar, und das wäre am ehesten als feste Lösung zu bezeichnen, daß zwischen den einzelnen in Raumgittern angeordneten Bestandteilen sich mehr oder weniger bewegliche Atome oder Molekeln einlagern können. Da andererseits typisch ähnlich struierte

und chemisch konstitutionell nahe verwandte Kristalle nicht mischbar zu sein brauchen, ergibt sich ohne weiteres, daß Mischkristallbildung und Isomorphismus zwei Begriffe sind, die verschiedene Geltungsbereiche besitzen. Der Zusammenhang ist nur derart, daß bei enger Isomorphiebeziehung verschiedener Substanzen die Mischkristallbildung ohne weiteres verständlich wird, da die Vorstellung des Ersatzes einzelner Kristallbausteine durch andere eine einfache Deutung der Erscheinungen gibt.

In der Mineralwelt sind nun Mischkristalle außerordentlich häufig, die Zahl der stets nur in einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung vorkommenden Substanzen ist bedeutend geringer als die der gemischt kristallisierten. Wo bei isomorphen Mineralien Mischkristalle bekannt sind, wird es beim Vergleich der Kristalle zweckmäßig sein, auch die Zwischenglieder zu betrachten. Das macht es erwünscht, die darauf bezüglichen Phaenomene vor der Besprechung einzelner isomorpher Gruppen zu behandeln.

a) Die Mischkristallbildung

Einen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse erhalten wir am ehesten, wenn wir vom einfachsten Fall eines aus zwei Komponenten bestehenden Systemes ausgehen, das oberhalb gewisser Temperaturen eine homogene Schmelzlösung darstellt, die beim Abkühlen zu ein oder zwei festen Phasen kristallisiert. Die verschiedenen möglichen Kristallisationstypen sind zum erstenmal von *W. H. Bakhuys-Roozeboom* abgeleitet worden. Wir betrachten die Erscheinung unter konstantem Druck in ihrer Abhängigkeit von Temperatur (Ordinate) und Konzentration (Abszisse, Werte in %). Die stabile feste Phase jeder Komponente besitzt unter diesem Druck einen bestimmten Schmelz- oder Erstarrungspunkt, der dem Gleichgewicht Fest \longleftrightarrow Flüssig entspricht. Wir untersuchen zuerst den Fall, bei dem keine Mischkristalle gebildet werden. Beim Abkühlen der reinen Schmelzen von der Zusammensetzung einer Einzelkomponente findet bei den entsprechenden Temperaturen (a und b der Fig. 487) Kristallisation und vollkommene Erstarrung statt. Fügen wir der Schmelze etwas von der zweiten Komponente hinzu, so wird die Temperatur, bei welcher die Kristallisation beginnt, erniedrigt. Verbinden wir die Temperaturen, welche für jede Konzentration den Kristallisationsbeginn anzeigen, so erhalten wir zwei Schmelz- oder Löslichkeitskurven. Auf der einen Seite des Konzentrationsdiagrammes ist es die eine, auf der anderen Seite die andere Komponente, welche bei der Abkühlung auskristalliert (Längs ae der Fig. 487 beispielsweise die Komponente A, längs be die Komponente B). Durch diese zwei Kurven wird das Diagramm zunächst in zwei Teile geteilt. Oberhalb der Kurven ist das Gebiet der homogenen Lösungen, unterhalb der Kurven sind Gebiete, in denen feste Phasen auftreten. Das rechtfertigt die Benennung der Kurven als Löslichkeitskurven. Die Kurven verbinden die Sättigungstemperaturen der Einzelbestandteile.

Bei der Temperatur t_1 ist beispielsweise eine Schmelze von der Zusammensetzung X_1 an [B] gesättigt; [B] beginnt auszukristallisieren. Bei der Temperatur t_2 wäre eine Schmelze von der Zusammensetzung X_2 an [A] gesättigt, was eben zur Folge hat, daß [A] sich auszuschcheiden beginnt. Im Schnittpunkte e der beiden Kurven ist bei der zugehörigen Temperatur t_0 eine Schmelze von der Zusammensetzung X_e offenbar an beiden Komponenten gleichzeitig gesättigt. Beide festen Phasen kristallisieren gleichzeitig oder, wie man sagt, eutektisch aus.

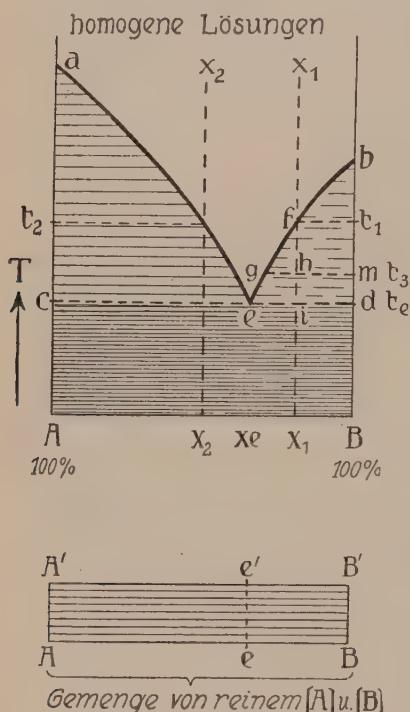


Fig. 487. Einfaches binäres Schmelzdiagramm unter konstantem Druck.

Keine Mischkristallbildung.

genommenen Fall, durch das Stück fe dargestellt.

Die Kurve gibt an, welches bei jeder Temperatur die Zusammensetzung der Schmelze ist, die sich mit festem [B] im Gleichgewicht befindet (für die also $\mu_B = \mu_{[B]}$ ist). Stellen sich beim Abkühlen stets die Gleichgewichtszustände ein, was bei langsamem Abkühlen erwartet werden darf, so entspricht die Kurve dem Weg, den der Lösungszustand zurücklegt. Sie stellt daher die Kristallisationsbahn dar. Bei der Temperatur t_3 ist das ursprüngliche Schmelzgemisch X_1 beispielsweise aufgespalten in Schmelze von der Zusammensetzung g und in festes [B] entsprechend dem Punkt m . Da die Menge beider Phasen wieder die ursprüngliche Zusammensetzung X_1 , bzw. h ergeben muß, verhalten sich Menge des festen [B]: Menge der Schmelze $g = gh : mh$, also umgekehrt wie die Abstände der Punkte g und m von h (sogenannte Schwerpunktsbeziehung). Bei der Temperatur t_0 ist gleicherweise das Verhältnis der

Wir wollen nun die Aufeinanderfolge der Ereignisse, die beim Abkühlen einer Schmelze von der Zusammensetzung X_1 sich abspielen, näher verfolgen. Bis zur Temperatur t_1 bleibt die Schmelze homogen. Bezeichnen wir mit $\mu_{[B]}$ das thermodynamische Potential der festen Phase B, mit μ_B das der Komponente B in der flüssigen Phase, so ist bis zu dieser Temperatur $\mu_{[B]} > \mu_B$. Bei t_1 wird $\mu_{[B]} = \mu_B$; festes B beginnt auszukristallisieren. Dadurch aber, daß [B] ausfällt, wird die zurückbleibende Schmelzlösung an A reicher, ihre Zusammensetzung ändert sich nach links hin. Nun ist aber bei der Temperatur t_1 der Ausfall von [B] nur minimal, es ist sozusagen erst die Möglichkeit der Bildung von festem [B] gegeben. Denn wenn [B] kristallisiert, ändert sich infolge der Konzentrationsverschiebung das μ_B in der Schmelze und wird wieder kleiner als $\mu_{[B]}$. Sowie aber die Temperatur weiterfällt, ändern sich auch die Werte der thermodynamischen Potentiale und werden neuerdings einander gleich. Die Menge von [B] in fester Phase nimmt zu, wodurch die Restschmelze kontinuierlich A-reicher wird. Die Veränderung in der Konzentration der Schmelze infolge des [B]-Ausfalles in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die Kurve be , bzw., für den ange-

Menge von festem [B] zur Schmelze von der Zusammensetzung e durch $ei: id$ gegeben. Bei dieser Temperatur wird aber auch $\mu_A = \mu_{[A]}$. Festes [A] beginnt zu kristallisieren. Die Ausscheidung von festem [B] würde die Schmelzzusammensetzung nach links, die von festem [A] nach rechts verschieben. Der Effekt ist, daß [A] und [B] sich im Verhältnis $ed: ec$ ausscheiden, so daß keine Veränderung der Schmelzzusammensetzung stattfindet. Dieses Verhältnis nennt man das Eutektikumsverhältnis. Nun findet bei jeder Kristallisation eine Wärmeentwicklung statt, und diese Wärmeentwicklung kann in e die Abkühlung so lange ausgleichen, bis die gesamte Schmelze erstarrt ist. Der letzte Schmelzrest verschwindet bei der Temperatur t_e unter ständiger, gleichzeitiger Kristallisation von [A] und [B].

Der Gang der Kristallisation für irgendein Gemisch zwischen X_e und A (z. B. X_2) ist ähnlich dem beschriebenen, ausgenommen, daß jetzt [A] Erstarrungsprodukt ist bis zur Temperatur t_e , bei der wiederum [A] und [B] gleichzeitig ausfallen.

Unterhalb dieser Temperatur besteht dieses Gemisch $A_n B_m$ aus festem [A] und festem [B]. Das gesondert darunter gezeichnete Rechteck $ABB'A'$ mit AB als Konzentrationsachse soll dies verdeutlichen. Auch die kleinste Menge von [B] oder von [A] ist nur in Form der reinen zugehörigen festen Phase vorhanden. Die Vertikale ee' teilt das Gebiet nur insofern in zwei Hälften, als bei der Ausscheidung von [A] und [B] aus der Schmelze innerhalb ee' B'B festes [B] Erstausscheidungsprodukt, innerhalb ee' A'A festes [A] Erstausscheidungsprodukt ist. Sind Konzentration und Temperatur derart beschaffen, daß der durch sie bestimmte Punkt ins Feld ace der oberen Figur fällt, so sind nebeneinander beständig festes [A] und eine Schmelze von der Zusammensetzung ae . Innerhalb bde sind die im Gleichgewicht vorhandenen Phasen, wie oben erläutert, festes [B] und Schmelze. Oberhalb aeb ist das Feld der homogenen Lösungen.

Nehmen wir nun an, es sei bei gleichem Typus ein gewisses Mischungsvermögen der beiden Komponenten in der kristallisierten festen Phase vorhanden, demzufolge nicht mehr reines [A] oder [B], sondern Mischkristalle ausfallen. Es resultiert dann die Fig. 488. Neu in dieser Figur sind nur die nun nicht mehr mit der A- und B-Temperaturachse zusammenfallenden Kurven ac und bd , sowie die Kurven cC und dD . Da ein Mischkristall stets sowohl [A] als auch [B] enthält, müssen im Gleichgewicht mit der Schmelze sowohl $\mu_{[A]}$ als $\mu_{[B]}$ des Mischkristalles einzeln gleich sein μ_A , bzw. μ_B der Schmelze. Beide sind Funktionen der Zusammensetzung und der Temperatur, so daß mit einer bestimmten Schmelze ein ganz bestimmt zusammengesetzter Mischkristall koexistiert (im Gleichgewicht ist). Es ist bd die Kurve, welche angibt, was für eine Zusammensetzung ein Mischkristall mit vorwiegend [B] im Gleichgewicht mit einer Schmelze der Zusammensetzung auf be hat. Zu gleicher Temperatur gehörige Punkte liegen auf Horizontalen. ac ist die Kurve der A-Mischkristalle, die zu den Schmelzzusammensetzungen gleicher Temperatur auf ae gehören. Es würde also beispielsweise bei der Temperatur t_2 aus X_2 ein Mischkristall von

der n entsprechenden Zusammensetzung ausfallen, und im Eutektikum e würden sich nicht mehr reines $[A]$ und $[B]$ ausscheiden, sondern Mischkristalle von der respektiven Zusammensetzung c und d .

Betrachten wir nun die Abkühlungskristallisation eines Schmelzgemisches X_1 etwas näher. Bei der Temperatur t_1 beginnt ein Mischkristall von der Zusammensetzung l auszufallen. Bei der Temperatur t_3 hat die Schmelze die Konzentration g erreicht. Damit im Gleichgewicht ist nur ein homogener Mischkristall m . Die ausgeschiedenen Mischkristalle müssen somit — soll vollständiges Gleichgewicht vorhanden sein — von der Temperatur t_1 bis t_3 ihre Zusammensetzung von l nach m verändert haben. Das Verhältnis von Mischkristall zu Schmelze wird für die Temperatur t_3 durch $gh : hm$ dargestellt. Bei der Temperatur t_3 ist der hm entsprechende Abschnitt unendlich klein geworden. Die Konzentrationsgerade verläßt das Zweiphasenfeld Schmelze + Mischkristall. Der letzte Schmelzrest verschwindet, die Mischkristalle sind (Gleichgewicht vorausgesetzt) homogen von der der Zusammensetzung q (das heißt der ursprünglichen Zusammensetzung) geworden und bleiben bei weiterer Abkühlung als solche erhalten. Die Kristallisationsbahn für X_1 hat also in q mit vollständiger Erstarrung ihr Ende erreicht, eine Kristallart $[A]$ ist nie gebildet worden. Gleiches gilt offenbar für alle Schmelzzusammensetzungen zwischen d und b' . Liegt die ursprüngliche Zusammensetzung zwischen d und e , so wird der Punkt e vor dem Verschwinden des letzten Lösungsrestes erreicht, es findet somit zuletzt eutektische Kristallisation zweier Kristalle von der Zusammensetzung c und d statt. In analoger Weise liefern Schmelzgemische zwischen c und a' homogene Mischkristalle der Form $[A]$, während bei Zusammensetzung zwischen c und e die eutektische Linie erreicht wird.

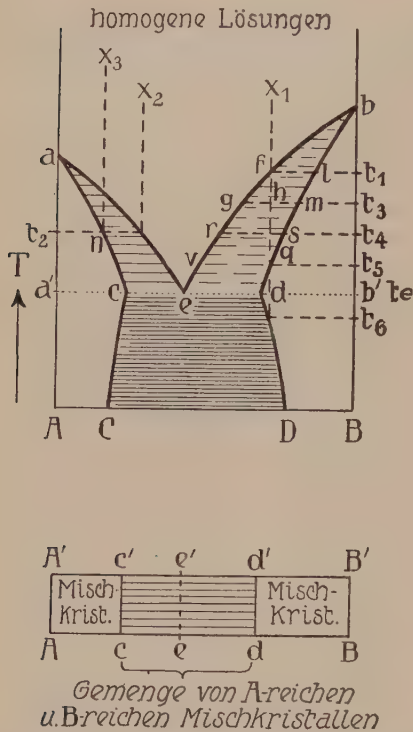


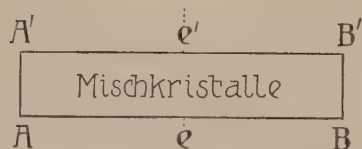
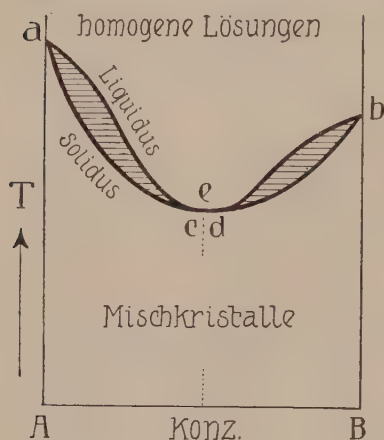
Fig. 488. Einfaches binäres Schmelzdiagramm unter konstantem Druck mit Eutektikale und Mischungslücke.

Bei, bzw. direkt unterhalb der Temperatur t_e zerfällt das Konzentrationsintervall in drei Teile (siehe Rechteck $AA'B'B$ Fig. 488). Bei Konzentrationen zwischen A und c ist jeweils nur eine Mischkristallart von der Form $[A]$ vorhanden, bei Konzentrationen zwischen d und B nur eine Mischkristallart von der Form $[B]$, während zwischen c und d zweierlei Mischkristalle (c von der Form $[A]$ und d von der Form $[B]$) im Gleichgewicht sind. $e'e$ teilt dieses Gebiet wieder hinsichtlich der Erstausscheidungen in zwei Teile. Gegenüber der Fig. 487 sind die beiden homogenen Mischkristallgebiete $Acc'A'$ und $dBb'd'$ neu. Der erstbeschriebene Typus geht aus dem soeben besprochenen hervor, wenn

diese Gebiete unendlich klein werden, also bdD der oberen Figur mit bB , acC mit aA zusammenfallen. Man nennt das Intervall cd die Mischungslücke. Der gewöhnliche eutektische Typus ist somit nichts anderes als ein Spezialfall dieses allgemeineren Typus, wobei die Mischungslücke von 0 bis 100% geht. Nun ist die Mischungslücke selbst eine Funktion der Temperatur und des Druckes, das heißt, die Mischfähigkeit der beiden Kristallarten verändert sich mit den äußeren Bedingungen. Die Veränderlichkeit ist im allgemeinen nur gering, oft nimmt die Mischfähigkeit mit fallender Temperatur etwas ab, die Mischungslücke verbreitert sich. Das bringen die Kurven cC und dD zum Ausdruck, die für jede Temperatur die Größe der Mischungslücke festlegen. Der gezeichnete Verlauf dieser Linien könnte zur Folge haben, daß eine ursprünglich zum homogenen Mischkristall erstarrte Lösung X_1 sich bei weiterer Abkühlung (bei der Temperatur t_6) in zwei feste Phasen zu spalten beginnt. Derartige Erscheinungen werden Entmischungen im festen Zustand genannt.

Noch müssen wir auf eine Erscheinung aufmerksam machen, die bei Mischkristallen außerordentlich häufig ist. Wir haben gesehen, daß, Gleichgewicht vorausgesetzt, mit der Änderung der Zusammensetzung der Schmelzlösung auch der koexistierende Mischkristall seine Zusammensetzung ändern muß. Nennt man die Kurven, die das Gebiet Schmelzlösung-Mischkristall gegen die homogene Lösung begrenzen, Liquiduskurven (ae und be), die Kurven, die dieses Gebiet gegen das Gebiet homogener fester Phasen abgrenzen, Soliduskurven, so ergibt sich, daß jeder Veränderung der flüssigen Phase auf der Liquiduskurve eine Veränderung des Mischkristalles auf der Soliduskurve entspricht. Die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle müssen im weiteren Verlauf der Abkühlung, um mit der Schmelze im Gleichgewicht zu bleiben, das Mischungsverhältnis ständig den neuen Gleichgewichtsbedingungen anpassen, da zu jedem Punkt auf der Liquiduskurve nur einerlei Mischkristalle gehören. Dieser Anpassungsprozeß findet jedoch oft gar nicht, oder nur teilweise statt. Die Kristalle wachsen dann, indem das Mischungsverhältnis nach außen kontinuierlich oder sprungsweise ein anderes wird. Es entsteht ein zonenartiger Bau der Kristalle, die sogenannte Zonenstruktur. Der Kristallkern hat eine von der Hülle abweichende Zusammensetzung. Jetzt gelten die Voraussetzungen, mittels deren wir vorhin das Ende der Kristallisationsbahn bestimmt haben, nicht mehr. In dem Moment, in welchem, beispielsweise ausgehend von einer Zusammensetzung X_1 , die Schmelzzusammensetzung den Punkt v erreicht hat, sind in den Mischkristallen neben einer äußersten Hülle von q noch innere Partien von q -, s -, m -, l -Zusammensetzung vorhanden. Es muß daher, damit dem Gesamtsystem die Zusammensetzung X_1 zukommt, noch Lösung übrig geblieben sein. Die Enderstarrung findet bei tieferen

Temperaturen statt, die um so tiefer liegen, je geringer der Homogenisierungsprozeß ist. So kann auch für X_1 die Endkristallisation erst im Punkte e stattfinden. In all diesen Fällen fraktionierter Kristallisation ist strenges Gleichgewicht nicht erreicht worden. Es läßt sich jedoch aus den Gleichgewichtsdiagrammen ableiten, welcher Art die Zonenstruktur ist, ob gegenüber der Totalzusammensetzung Kern oder Hülle A-reicher sind. Eine Betrachtung der Fig. 488 wird sofort er-



Zonenfolge nach aussen B-reicher : *Zonenfolge nach aussen A-reicher*

Fig. 489. Kontinuierlicher Mischkristalltypus mit einem Minimum.

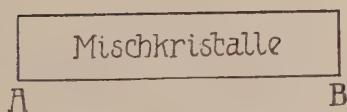
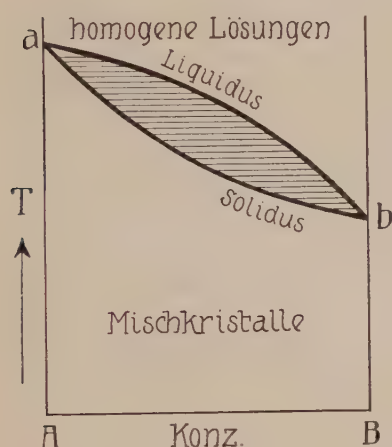
geben, daß bei Konzentration zwischen a und e die erstausgeschiedenen Kristalle A-reicher als die später ausgeschiedenen sind (Kern also A-reicher), während bei Konzentrationen zwischen b und e das Umgekehrte stattfindet. Allgemein gilt der Satz: Der erstausgeschiedene Mischkristall (oder der Kern) hat gegenüber den letzt- ausgeschiedenen Mischkristallen (oder der Hülle) einen Überschuß an derjenigen Komponente, deren Hinzufügen ansteigen der Liquiduskurve bedingt.

Fragen wir uns schließlich, unter welchen strukturellen Bedingungen ein Typus wie der gezeichnete auftreten kann. Es ist möglich, daß A und B sehr ähnliche Strukturen besitzen, also im engeren Sinne isomorph sind, daß aber aus irgendeinem Grund (beispielsweise größere Unterschiede in den Dimensionen) nur ein geringer Ersatz

stattfindet (weil bei weitgehendem Ersatz das Gebäude infolge von Spannungen instabil wird). Die Kristallformen von A und B können aber auch ganz verschieden sein. Sind in diesem Falle A und B chemisch analoge Körper, so ist immerhin denkbar, daß A auch instabil in der B-Form, B in der A-Form vorkommt. Das wäre gleichbedeutend mit einer Dimorphie beider Substanzen, und die Gesamterscheinung müßte als Isodimorphie bezeichnet werden.

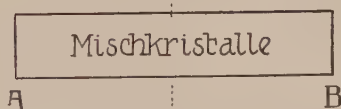
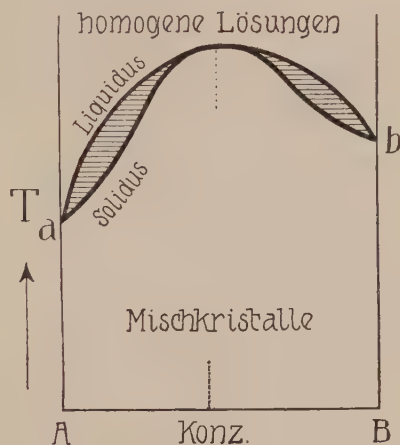
Von dem Typus der Fig. 488 gelangen wir ohne weiteres zum Typus der Fig. 489. Wir müssen nur annehmen, die Mischungslücke werde immer enger und enger, c und d auf der Eutektikalen nähern

sich immer mehr und mehr, bis sie schließlich zusammenfallen. Dann sind die Komponenten A und B in allen Verhältnissen mischbar, sie bilden eine kontinuierliche Mischkristallreihe. Es setzt dies natürlich voraus, daß die Kristallformen vom reinen A und B nahe verwandt sind. Von welcher Schmelzzusammensetzung wir auch ausgehen, wenn die Erstarrung im Gleichgewicht erfolgt, so resultieren schließlich nur homogene Mischkristalle von einerlei Zusammensetzung (siehe Rechteck-



*Zonenfolge durchwegs
Hülle B-reicher als Kern*

Fig. 490. Kontinuierlicher Mischkristall-
typus ohne Minimum oder Maximum.



*Zonenfolge nach Zonenfolge nach
aussen A-reicher aussen B-reicher*

Fig. 491. Kontinuierlicher Mischkristall-
typus mit Maximum.

figur). Findet fraktionierte Kristallisation statt, so ist die Zonenbildung zwischen a und e umgekehrt wie die zwischen b und e. Liquidus- und Soliduskurven berühren sich in e. Die Temperatur von e ist ein Minimum, der Typus wird daher kontinuierlicher Mischkristalltypus mit einem Minimum genannt.

In allen drei bis jetzt besprochenen, auseinander ableitbaren Fällen ist die Temperatur des Kristallisationsbeginnes einer Komponente durch Zusatz der anderen Komponente erniedrigt worden. Bei der Bildung von Mischkristallen ist dies jedoch nicht notwendig. Es können Liquidus-

und Soliduskurven von der Schmelztemperatur der einen Komponente, oder gar von beiden Schmelzpunkten aus ansteigen.

Bildet sich eine kontinuierliche Mischkristallreihe, so resultieren die beiden Typen der Figuren 490 und 491.

In Fig. 490 sind auf Solidus- und Liquiduskurve weder Minimum noch Maximum vorhanden, in Fig. 491 besitzen beide Kurven ein Tempe-

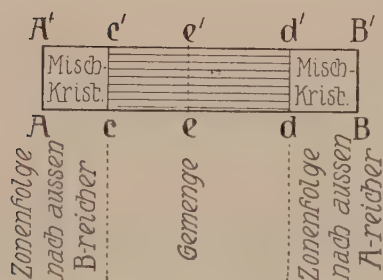
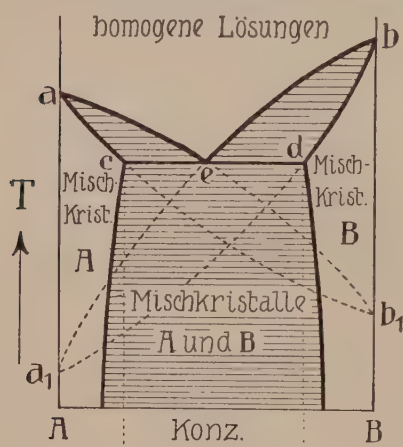


Fig. 492. Typus der Fig. 488, aufgefaßt als hervorgegangen aus zwei Typen der Fig. 490 mit instabilen Gebieten.

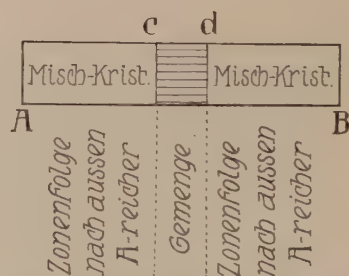
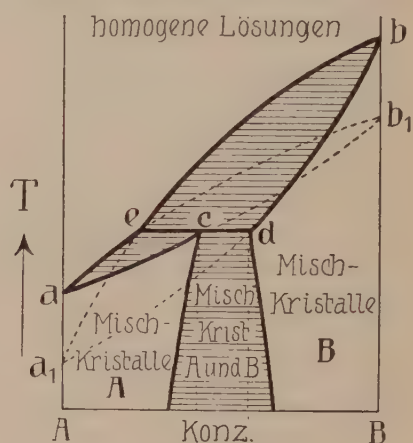


Fig. 493. Einfaches binäres Schmelzdiagramm unter konstantem Druck mit Umwandlungslinie ecd und Mischungslücke.

raturmaximum. Bei fraktionierter Kristallisation ist im ersten der beiden Typen unabhängig von der Schmelzzusammensetzung der Kern stets reicher an der Komponente mit höherem Schmelzpunkt. Im Maximumtypus ist die Zonenfolge links und rechts des Maximums verschieden, sie wird durch den früher (Seite 538) erwähnten Satz geregelt.

Jetzt können wir uns die Fig. 488 für den Fall der Isodimorphie ergänzt denken und annehmen, daß sie aus zwei Figuren vom Charakter der Fig. 490 besteht, wobei die gestrichelt gezeichneten Kurven instabilen Zuständen entsprechen (Fig. 492). Auf Grund dieses Gedankenganges

leiten wir ohne weiteres einen letzten möglichen Typus der Mischkristallbildung im Zweikomponentensystem (binären System) ab. Es kann sich um Isodimorphie mit einer Mischungslücke handeln, wobei beide Kurvenpaare vom Typus der Fig. 490 nach einer Seite ansteigen (siehe Fig. 493).

Man hat im Falle der Fig. 493 gewissermaßen zwei Mischkristallreihen $a_1 \rightarrow b$ und $a \rightarrow b_1$, von denen die erste nur stabile B-reiche, die zweite nur stabile A-reiche Glieder enthält. Der Unterschied gegenüber dem Fall von Fig. 488, bzw. Fig. 492 liegt darin, daß die beiden Mischkristallarten nicht im Verhältnis eines Eutektikums zueinander stehen, sondern im Verhältnis einer Umwandlungsreaktion. aeb entspricht den Liquiduskurven. ac und db sind die Soliduskurven, erstere für die A-reichen, letztere für die B-reichen Mischkristalle. Bei der Temperatur, die der Horizontalen ecd entspricht, sind miteinander im Gleichgewicht: Schmelze e , A-reiche Mischkristalle c und B-reiche Mischkristalle d .

Die Zusammensetzung der Schmelze e liegt nun nicht wie in Fig. 492 zwischen den Zusammensetzungen von c und d . Es kann also bei dieser Temperatur nicht die eutektische Reaktion $e \rightleftharpoons c + d$ stattfinden, sondern es kann sich nur c aus e und d bilden. Die Reaktion: Schmelze $+ \text{Mischkristall } d \rightleftharpoons \text{Mischkristall } c$ ist aber eine Umwandlungsreaktion, indem Mischkristalle der einen Art mit der Schmelze unter Bildung der Mischkristalle der anderen Art reagieren. Kühlt sich nun eine homogene Schmelze ab, deren Zusammensetzung zwischen e und d liegt, so scheiden sich zunächst B-reiche Mischkristalle aus, deren Zusammensetzungen auf der Soliduskurve bd liegen. Haben diese Mischkristalle bei der Umwandlungstemperatur die Zusammensetzung d erreicht, so reagieren sie bei dieser Temperatur so lange mit der Schmelze e unter Neubildung A-reicher Mischkristalle c , bis eine der drei Phasen aufgebraucht ist. Dadurch wird dann der weitere Verlauf bestimmt. War die Ursprungszusammensetzung reicher an B, als dem Punkt d entspricht, so bilden sich nur B-reiche Mischkristalle, war die Ursprungszusammensetzung reicher an A, als dem Punkt e entspricht, so bilden sich nur A-reiche Mischkristalle. Zwischen c und d ist immer eine Mischungslücke vorhanden, die sich normalerweise etwas nach unten (nach tieferen Temperaturen) verbreitert.

Im Gegensatz zu Fig. 492 würde jetzt in beiden Mischkristallarten bei fraktionierter Kristallisation der Kern stets reicher an B sein müssen als die Hülle.

Wir erhalten somit für binäre Systeme, in denen keine Verbindungen auftreten, folgende möglichen Fälle:

- | | | |
|-----------------|------|---|
| Typus der Figur | 487. | Vollständige Mischungslücke. Keine Mischkristalle. Ausscheidungsfolge links und rechts vom Eutektikum verschieden. |
| " " " | 492. | Mischungslücke vorhanden. Zonenfolge links und rechts davon verschieden. Ausscheidungsfolge links vom Eutektikum verschieden von der rechts vom Eutektikum. |
| " " " | 493. | Mischungslücke vorhanden. Zonenfolge links und rechts davon gleich. Einerlei Ausscheidungsfolge. |
| " " " | 489. | Kontinuierliche Mischkristallreihe. Zweierlei Zonenfolgen. Beispielsweise r vom Minimum Kern reicher an B. |
| | | l " " " " " A. |
| " " " | 491. | Kontinuierliche Mischkristallreihe. Zweierlei Zonenfolgen. Beispielsweise r vom Maximum Kern reicher an A. |
| | | l " " " " " B. |
| " " " | 490. | Kontinuierliche Mischkristallreihe. Eine einfache, durchgehende Zonenfolge. |

Die Betrachtung der Mischfähigkeit sowie der Zonenbildung kann somit bereits über die Art der Schmelzdiagramme Aufschluß geben. Gesetzmäßige Beziehungen hinsichtlich Zonen- und Ausscheidungsfolge sind auf die physikalisch-chemischen Verhältnisse beim Kristallisieren zurückzuführen.

In der Natur sind jedoch häufig nicht nur zwei, sondern drei, vier oder mehr Komponenten im kristallisierten Zustande untereinander mischbar. Es bilden sich dann nicht nur binäre, sondern ternäre,

quaternäre, allgemein polynäre Mischkristalle. Die Prinzipien bleiben die gleichen. Es treten kontinuierliche oder unterbrochene (Mischungslücke) Mischkristallreihen auf. Auch hier kann die Zonenfolge über die speziellen Ausscheidungsverhältnisse Auskunft geben. Für die Darstellung in ternären Systemen wird man mit Vorteil ein gleichseitiges Konzentrationsdreieck verwenden (Fig. 494) (siehe darüber Seite 121). Sind A, B, C die drei Komponenten, so stellen die Eckpunkte die Zusammensetzungen der drei reinen Komponenten dar. Jede Dreieckseite gibt die

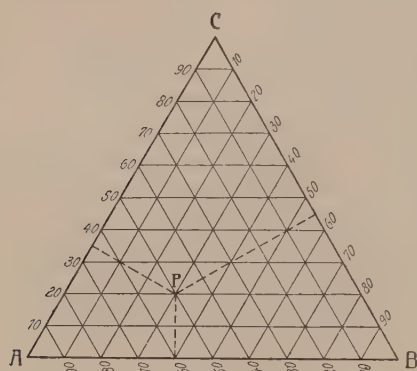


Fig. 494. Konzentrationsdreieck für die Darstellung der Verhältnisse in ternären Systemen.

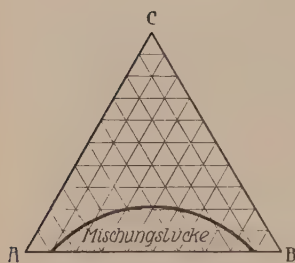


Fig. 495.

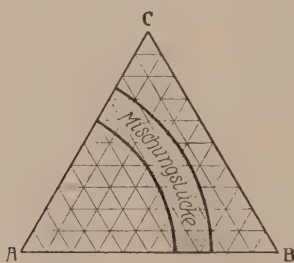


Fig. 496.

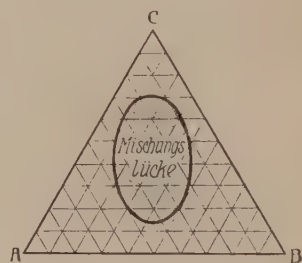


Fig. 497.

Fig. 495—497. Verschiedene Mischungslücken in ternären Systemen.

vollständige Variabilität von 0—100% in einem binären System an. Jeder Punkt im Innern des Dreiecks entspricht einer und nur einer ternären Zusammensetzung. Zieht man von 1% zu 1% oder 10% zu 10% die Parallelen zu den Dreieckseiten, so lassen sich die Prozentgehalte an den drei Komponenten für irgendeinen Punkt sofort ablesen. Jede Parallele zu AB entspricht einem gleichen Prozentgehalt von C, der für AB selbst gleich Null, für die zu einem Punkt zusammengechrumpfte Gerade durch C aber = 100 ist. Parallele zu AC verbinden in analoger Weise Punkte mit gleichem B-Gehalt, Parallele zu BC Punkte mit gleichem A-Gehalt.

Wenn nun in einem ternären System Mischungslücken vorhanden sind, können sie einseitig liegen und einer binären Lücke entsprechen, oder sie können ganz im Innern auftreten. Die Figuren 495—497 stellen einige Typen dar.

Die kubisch holodrisch kristallisierenden Granate besitzen beispielsweise die allgemeine chemische Formel $[\text{SiO}_4]_3 \text{R}_2^{\text{III}} \text{R}_3^{\text{II}}$. R^{III} kann Al^{III} , Fe^{III} , Mn^{III} , Cr^{III} oder ein

Gemisch davon sein. R^{II} ist Ca^{II} , Mg^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} . Man nennt die in der dreiwertigen Gruppe weit vorwiegend Al enthaltenden Granate Tonerdegranate (im Gegensatz zu Eisengranaten [Melanit, Andradit], Mangangranaten, Chromgranaten) und unterscheidet dann zwischen Kalktonerdegranaten (Grossular), Magnesiumtonerdegranaten (Pyrop), Eisentonerdegranaten (Almandin), Mangantonerdegranaten (Spessartin). Boeke hat alle bekannten Analysen der Granate $[\text{SiO}_4]_3 \text{R}_2^{\text{Al}_2} \text{R}_3^{\text{II}}$ ($\text{R}^{\text{II}} = \text{Fe, Mg, Mn}$) im Konzentrationsdreieck

zusammengestellt und folgendes Bild erhalten (Fig. 498). Es scheinen somit Granate mit größerem wechselseitigen Ersatz von Mg und Mn zu fehlen.

Beruhet dies nicht nur auf fehlen der Bildungsmöglichkeit in der Natur, so müßte eine Mischungslücke von der Art der in Fig. 498 gezeichneten Gestalt vorhanden sein.

Naturgemäß ist bei Verwendung von Mineralanalysen zur Bestimmung der Variabilität in Mischkristallen stets Rücksicht auf die chemisch-analytischen Fehlerquellen zu nehmen. (Inhomogenität des Analysenmaterials, Unfrische, chemisch-analytische Fehler usw.).

Auch für quaternäre Systeme ist eine einfache Darstellung der

Konzentrationsverhältnisse möglich. An Stelle des Konzentrationsdreieckes tritt das Konzentrationstetraeder mit den vier Ecken als Komponenten. Jede Tetraederfläche stellt die Variabilität eines der vier ternären Systeme dar. Im Innern des Tetraeders sind jedem Punkt bestimmte Prozentzahlen von allen vier Komponenten beigeordnet. Die einer Tetraederfläche parallelen Flächen sind die geometrischen Örter gleichen Gehaltes an der Komponente der gegenüberliegenden Ecke. Denkt man sich derartige Flächen von 1 zu 1 oder 10 zu 10% konstruiert, so läßt sich die Zusammensetzung für jeden Punkt angeben. In Einzelfällen kann man Schnittebenen durch das Tetraeder oder Projektionen auf eine Fläche betrachten.

In der Fig. 499 sind durch den Punkt P die den Tetraederflächen parallelen Schnittflächen gelegt, um zu zeigen, wie jedem Punkt im Innern eine ganz bestimmte Zusammensetzung an A, B, C, D zukommt.

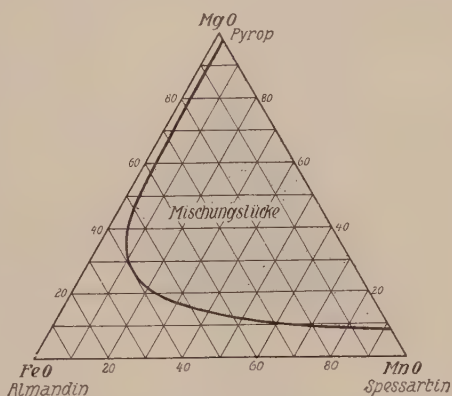


Fig. 498. Vermutliche Mischungslücke bei den Tonerdegranaten (nach E. H. Boeke).

Bei noch komplizierteren Systemen ist die Möglichkeit von Konstruktionen in mehrdimensionalen Räumen gegeben (*Boeke, Eitel*). Doch verliert die Konstruktion an Übersichtlichkeit und wird besser durch eine Berechnung ersetzt.

Bereits Seite 537 ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß bei vorhandener Mischungslücke diese mit sinkender Temperatur breiter werden kann. Es tritt, wie wir gesagt haben, eine Entmischung ein. Solche mit sinkender Temperatur einsetzenden Entmischungen finden wir indessen auch bei Diagrammen, die kontinuierliche Mischkristallbildung aus der Schmelze aufweisen. Die Mischkristalle zerfallen dann

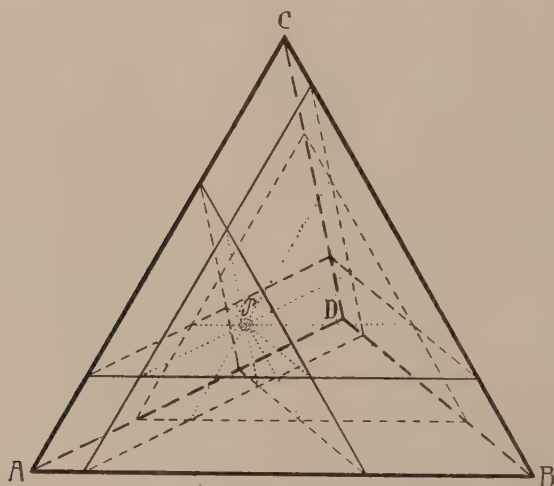


Fig. 499. Konzentrationstetraeder für quaternäre Systeme.

beim Abkühlen in zwei oder mehrere Bestandteile, deren im Gleichgewicht befindliche Zusammensetzung wieder eine Funktion der Temperatur (und des Druckes) ist. Fig. 500 stellt beispielsweise den Fall dar, daß A und B bei hohen Temperaturen kontinuierlich mischbar sind, während bei Temperaturerniedrigung die Entmischung aus dem homogenen festen Zustand einsetzt.

Eine Schmelze von der Zusammensetzung X_1 beginnt bei t_1 Mischkristalle von der dem Punkt p entsprechenden Zusammensetzung auszuscheiden. Bei weiterer Abkühlung müßten sich unter Vermehrung der Kristallisation die Mischkristalle längs der Soliduskurve in ihrer Zusammensetzung ständig ändern, bis bei t_2 alles homogen erstarrt ist. Jetzt liegen also nur mehr Mischkristalle einer Art vor. Bei der Temperatur t_3 wird die Entmischungskurve erreicht. Die Mischkristalle beginnen sich in zwei feste Phasen aufzuspalten, die etwa für die Temperatur t_4 durch die den Punkten m und n entsprechenden Zusammen-

setzungen gegeben sind. Mit sinkender Temperatur wird die Mischungslücke breiter, das heißt, A und B vermögen immer weniger der anderen Komponente in homogener Mischung zu behalten.

Kompliziertere Diagramme entstehen, wenn die Entmischung mit einem Modifikationswechsel verbunden ist, ohne daß sich prinzipiell an den Erscheinungen etwas ändert. Entmischungserscheinungen können bei sehr vielen Mineralien wahrgenommen werden. Der Beginn der Entmischung ist oft durch eine Trübung erkenntlich, die bei durchsichtigen Mineralien zu Opaleszenzphänomenen Veranlassung geben kann. Mikroskopisch ergibt sich bei stärkerer Mischung eine charakteristische 2-Phasenstruktur, die etwa als Perthitstruktur bezeichnet wird. Die einen Individuen sind oft gesetzmäßig innerhalb der anderen ausgeschieden worden. Sind in einer komplizierten Verbindung nur geringe Teile einer Atomart durch eine andere Atomart ersetzbar und verschwindet beim Abkühlen auch noch diese geringe Mischbarkeit, so kann sich diese Atomart in Form einer einfachen anderen Verbindung ausscheiden. Es ist beispielsweise sehr wahrscheinlich, daß in vielen Feldspäten bei der Erstarrung aus dem Schmelzfluß kleine Mengen von Al durch Fe⁺⁺⁺ ersetzbar sind. Bei tieferen Temperaturen ist diese Ersatzmöglichkeit nicht mehr vorhanden. Es wird dann der Fe⁺⁺⁺-Gehalt in Form kleiner Hämatitblättchen (Fe₂O₃) ausgeschieden. Die rote Farbe mancher Feldspäte beruht auf Einlagerungen solcher, nachträglich in gesetzmäßiger Beziehung zur Muttersubstanz ausgeschiedenen Hämatitblättchen, und gleiches gilt für die rote Farbe mancher anderer Mineralien. Aus Ilmenit, FeTiO₃, kann sich Rutil, TiO₂, durch Entmischung ausscheiden usw. So zeigt die mikroskopische Untersuchung, daß manche als homogene Mischkristalle angesprochenen Mineralien in Wirklichkeit bereits wieder entmischte Gemenge zweier Stoffe darstellen.

Sehr häufig nimmt man auch Entmischungsstrukturen in opaken Erzen, insbesondere Sulfosalzen, wahr. Die mikroskopische Untersuchung mittels auffallenden Lichtes (sogenannte chalkographische Untersuchungsmethode) hat die weite Verbreitung dieser Erscheinung dargetan. Verschiedenartige Verwachsungsbilder resultieren, unter denen die gesetzmäßig orientierte Ausscheidung längs gewissen Strukturebenen und die tröpfchenartige (emulsoide) Ausscheidung dominieren. So ist beispielsweise Bornit, dem an und für sich die Zusammensetzung Cu₅FeS₄ zukommt, sehr häufig teilweise in Kupferkies CuFeS₂ und Chalkosin Cu₂S zerfallen. Der Silbergehalt des Bleiglanzes ist in Form von gesetzmäßig eingelagerten Argentit- oder Silbersulfosalzkriställchen vorhanden, der Nickelgehalt des Magnetkieses in Form von Pentlanditausscheidungen.

Haben wir bis jetzt die Mischkristallbildung ohne Berücksichtigung der speziellen Struktur der festen Phasen betrachtet, so müssen wir noch versuchen, die Erkenntnisse über den Bau der Kristalle zu verwerten. Wir denken uns ein heteropolares Kristallgitter, das heißt eine aus Kationen und Anionen aufgebaute Kristallverbindung, etwa NaCl. Für den Kristall charakteristisch ist die bei der Bildung des Kristalles aus gasförmigen Ionen nach außen abgegebene Energie; sie ist bereits früher (Seite 275) mit

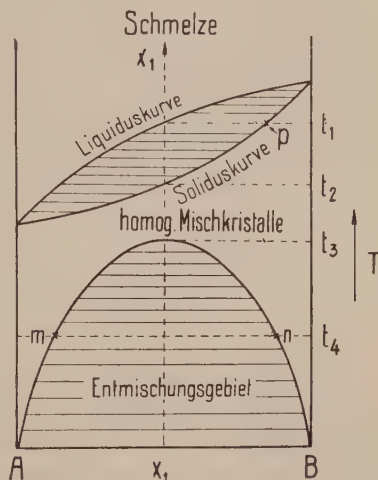


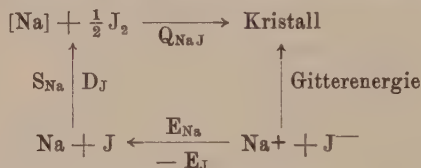
Fig. 500. Binäres Schmelzdiagramm mit kontinuierlicher Mischkristallbildung aus der Schmelze und Entmischung bei Temperaturniedrigung.

Born Gitterenergie (U) genannt worden. Sie setzt sich zusammen aus der Anziehungsarbeit, welche die verschieden geladenen Ionen aufeinander ausüben, vermindert um die Arbeit, die gegen die Abstoßungskräfte (insbesondere in der letzten Phase der Annäherung) zu leisten ist, und läßt sich unter gewissen Annahmen für einfache Strukturen berechnen. Bei roher Rechnung resultiert beispielsweise für die Steinsalzstruktur eine Formel (Born und Landé)

$$U = \frac{(m-1)K}{m \cdot r},$$

wobei r der kürzeste Abstand ungleichartiger Ionen, K die den Kristalltyp charakterisierende Konstante, m der Exponent im Abstoßungspotential sind. (Siehe darüber Seite 274). Für gleichen Kristalltypus und bei ähnlichem Außenbau der Ionen sollten m und K unveränderlich sein, so daß daraus folgen würde, daß in gleichstrukturierten Kristallen (wie NaCl, KCl, KBr usw.) die Gitterenergien umgekehrt proportional den kürzesten Ionenabständen sind. Nun kann man die Gitterenergien aber auch aus thermochemischen Daten berechnen. Es sei als Beispiel die Bildung von NaJ-Kristallen betrachtet.

Bei der Reaktion von 1 Grammatom festem Metall mit $\frac{1}{2}$ Mol gasförmigem J zu festem NaJ wird die Bildungswärme Q_{NaJ} frei. Sie steht mit der Gitterenergie, wie nachstehendes Schema eines Kreisprozesses zeigt, in Verbindung. (Die Pfeilrichtung in diesem Schema gibt die Richtung an, in der Wärme abgegeben wird.)



Wir lassen das Metall sublimieren und ionisieren. Zu beiden Prozessen ist Wärmezufuhr, bzw. Arbeitsleistung nötig. Gleichzeitig werde J_2 dissoziiert, wobei durch Geltendmachung der Elektronenaffinität Ionenbildung eintritt. Die derart gebildeten Na^+ - und J^- -Ionen im gasförmigen Zustande sollen dann unter Freiwerden der Gitterenergie zum NaJ-Kristall zusammentreten. Sind S_{Na} und E_{Na} die Sublimationswärme und Ionisierungsarbeit für ein Grammatom Metall, D_{J} und E_{J} die Dissoziationswärme und Elektronenaffinität pro Grammatom J, so muß die Gitterenergie für ein Gramm NaJ aus folgender Gleichung berechenbar sein.

$$\begin{aligned}
 -Q_{\text{NaJ}} &= \text{S}_{\text{Na}} + \text{E}_{\text{Na}} + \text{D}_{\text{J}} - \text{E}_{\text{J}} - U \\
 \text{oder} \quad U &= Q_{\text{NaJ}} + \text{S}_{\text{Na}} + \text{E}_{\text{Na}} + \text{D}_{\text{J}} - \text{E}_{\text{J}}.
 \end{aligned}$$

Für NaJ kann man nachstehende, auf kg-Kalorien (im speziellen auf sog. kcal.) bezogene Größen einsetzen. ($\text{D}_{\text{J}} - \text{E}_{\text{J}} = -63,9$)

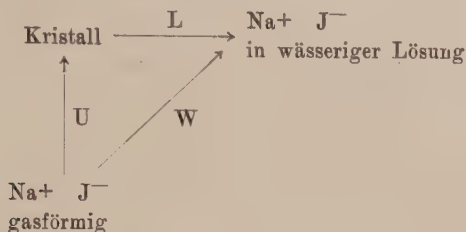
$$U = 76,5 + 26 + 117,5 - 63,9 = 156,1 \pm 11 \text{ kcal.}$$

Ein anderer denkbarer Kreisprozeß wäre der, daß festes NaJ sublimiert und dann im Gaszustand ionisiert wird. Die Gitterenergie ergibt sich daraus zur Summe von Sublimationswärme (S_{NaJ}) und Ionisierungsarbeit (E_{NaJ}) im gasförmigen System.



Schließlich können wir uns den Kristall unter Freiwerden der Lösungswärme (L), andererseits aber auch die gasförmigen Ionen unter Freiwerden der sogenannten Hydrationswärme (W) in Wasser aufgelöst denken.

Dann muß nach dem Schema



$U = W - L$ sein.

Betrachten wir nun den strukturell einfachsten Fall der Mischkristallbildung. NaCl und KCl besitzen genau gleiche Struktur, nur verschiedene Gitterabstände. Aus der Schmelze kristallisierend bilden sie Mischkristalle, indem sich regellos Na^+ und K^+ im Gitterkomplex vertreten können, wobei als Ganzes ein mittlerer, zwischen NaCl und KCl liegender Gitterabstand resultiert. Wir wollen diesen einfachsten Fall der Mischkristallbildung den des regellosen Ionenersatzes (allgemeiner Atomersatzes) nennen. Als Mischungswärme (oder Bildungswärme der Mischkristalle) müßten wir beim absoluten Nullpunkt die Differenz zwischen der Gitterenergie des Mischkristalles und der Summe der Gitterenergien der reinen Einzelkristalle in den entsprechenden Mischungsverhältnissen ansehen. Da nach dem Früheren die Gitterenergien sehr nahe verwandter Strukturen bei gleichen Winkelverhältnissen der Bindungslinien nur Funktionen der Ionenabstände sind, wird die Mischungswärme von der Größe des sich in Mischkristallen einstellenden mittleren Ionenabstandes abhängig sein. Die Mischungswärme läßt sich andererseits als Differenz der Lösungswärmen der Mischkristalle gegenüber derjenigen der Einzelkomponenten bestimmen. Es scheint nun nach *Grimm* und *Herzfeld*, daß die beobachteten Mischungswärmen mit den berechneten unter der Annahme am besten übereinstimmen, daß in den Mischkristallen das Molekularvolumen gleich ist der Summe der Molekularvolumina ihrer Bestandteile. Durch spezifische Gewichtsbestimmungen hat man schon lange versucht, diese Additivität der Volumina, beziehungsweise der spezifischen Gewichte, nachzuprüfen, und es hat insbesondere *Retgers* dargestellt, daß mit großer Annäherung das Gesetz erfüllt zu sein scheint. Allerdings ist zu betonen, daß weder durch die einen noch durch die anderen Versuche ein genauer Beweis gegeben ist, da ganz allgemein die Mischungswärmen kleine Größen darstellen und mögliche Abweichungen in die Fehlergrenze der Bestimmungen fallen.

Als besonderes Ergebnis der Untersuchungen über die Mischungswärmen bei regellosem Ionenersatz ist zu buchen, daß diese klein und negativ sind. Die Mischkristallbildung dieser Art erscheint also als ein endothermer Prozeß, woraus geschlossen werden kann, daß mit sinkender Temperatur Entmischungen notwendig eintreten. Solche Entmischungserscheinungen sind nun, wie bereits betont, in der Tat bei Mineralien außerordentlich häufig.

Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Potentiale können über die Höchsttemperaturen, bei denen die Entmischung beginnen muß (kritische Entmischungstemperatur), und über die Konzentrationsverhältnisse der zum Teil entmischten Produkte noch weitere Aussagen gemacht werden. Es seien im Typus Steinsalz r_1 und r_2 die Ionenabstände für zwei verschiedene Kristallarten (etwa KCl und NaCl). Den relativen Ionenabstandsunterschied $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ bezeichnen wir als γ . Aus der Theorie

über die Gitterenergie folgt dann nach *Herzfeld*, daß die kritischen Entmischungstemperaturen insbesondere abhängig sind von γ und den absoluten Werten der Ionenabstände. Sie steigen mit wachsendem γ und mit sinkendem Absolutwert des Ionenabstandes. Mit anderen Worten, Mischkristallbildung durch regellosen Ionenersatz ist um so eher möglich und kann bis zu um so tieferen Temperaturen erhalten bleiben, je ähnlicher die Ionenabstände sind, und je größer ihr absoluter Betrag ist. Wir wollen diese, auch für andere heteropolare Kristalltypen geltende Regel gerade an untersuchten Alkalihalogenidsystemen nachprüfen.

Tabelle 41. Mischkristallbildung der Alkalichloride

	LiCl				
LiCl	Abs. Ionenabst. 2,567 Å	NaCl			
NaCl	$\Delta = 0,245$ vst. mischbar, Entmischung	Abs. Ionenabst. 2,812 Å	KCl		
KCl	$\Delta = 0,572$ nicht mischbar	$\Delta = 0,327$ vst. mischbar, Entmischung	Abs. Ionenabst. 3,139 Å	RbCl	
RbCl	$\Delta = 0,722$ nicht mischbar	$\Delta = 0,477$ nicht mischbar	$\Delta = 0,150$ vst. mischbar	Abs. Ionenabst. 3,289 Å	CsCl
CsCl	$\Delta = 0,890$ nicht mischbar	$\Delta = 0,645$ nicht mischbar	$\Delta = 0,318$ vst. mischbar	$\Delta = 0,168$ vst. mischbar	Abs. Ionenabst. 3,457 Å

In der obenstehenden Tabelle 41 sind in den Kolonnen, die horizontal und vertikal dem gleichen Chlorid entsprechen, die absoluten Ionenabstände beigeschrieben. Über die Mischbarkeit in den durch horizontale und vertikale Gliederung bestimmten binären Systemen geben die Bemerkungen Auskunft. Es bedeuten „nicht mischbar“, daß weder bei hohen, noch bei tiefen Temperaturen Mischkristalle erhalten werden konnten. „vst. mischbar“ bedeutet vollständig (kontinuierlich) mischbar, ohne bis zur Zimmertemperatur wahrnehmbare Entmischungserscheinungen. „vst. mischbar, Entmischung“ heißt bei höheren Temperaturen (aus der Schmelze kristallisierend) kontinuierlich mischbar, bei tieferen Temperaturen aber Entmischungserscheinungen aufweisend. Mit Δ ist direkt die Differenz der Ionenabstände beider Komponenten (statt des γ) vermerkt. Man sieht sofort, daß Mischbarkeit an kleines Δ gebunden ist, daß aber LiCl-NaCl, wegen der absolut kleinen Ionenabstände, beim Abkühlen schon Entmischung aufweisen, trotzdem ihr Δ kleiner ist als das des Salzpaars KCl-CsCl, das mit absolut höheren Gitterabständen keine solchen Entmischungen bis zur Zimmertemperatur zu besitzen scheint. Die im System NaCl-KCl zuerst sich entmischenden Kristalle sind reicher an NaCl als an KCl; auch das scheint sich für ähnliche Kristalltypen nach theoretischen Erwägungen verallgemeinern zu lassen; beim Abkühlen beginnt die Entmischung an Kristallen, die mehr von der Komponente mit kleinerem Gitterabstand enthalten.

Der Grund für die Bildung der Mischkristalle muß, wie für die freiwillig von statten gehende Durchmischung gasförmiger Systeme, in der Vermehrung der Entropie beim Mischungsvorgang liegen; dann müssen aber die Verteilungen der einander ersetzenden Ionen rein nach den Zufallsgesetzen erfolgen. In der Tat haben röntgeno-

metrische Untersuchungen durch *Vegard* und *Scherrer* diese Art der Verteilung höchst wahrscheinlich gemacht¹⁾.

Die Verteilung der vikariierenden Bausteine wird übrigens nicht immer die vollkommene sein. Schon die Zonarstrukturen zeigen, daß Diffusion, Platztausch, im Kristallgebäude nicht leicht von statten geht. Dies gilt insbesondere für niedrige Temperaturen. Bei höherer Temperatur ist die Beweglichkeit eine größere; man kann daher durch Erhitzen Mischkristalle homogenisieren. Auch lassen sich (*Hedvall*) beim Erhitzen von Gemengen Reaktionen mit Platzwechsel (Umtauschreaktionen) erzwingen.

b) Die Isomorphie mit einfachem Atomersatz in chemisch-struktureller Beziehung

Bei der Diskussion der verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen verschiedenen Kristallarten sind folgende Punkte besonders zu berücksichtigen:

1. Grad der kristallgeometrischen Ähnlichkeit in rein phaenomenologischer Beziehung. Vergleich der Achsenverhältnisse, der Symmetrie, der hauptsächlichsten Wachstumsformen.
2. Strukturelle Ähnlichkeit, soweit die Struktur bekannt ist. Vergleich der Atomanordnung, der Elementarparallelepiped und ihrer Dimensionen, eventuell der topischen Parameter (topische Achsen siehe Seite 251).
3. Chemische Ähnlichkeit. Ähnlichkeit im Bau der den Kristall erzeugenden Molekeln, der an den Verbindungen teilnehmenden Atome oder Ionen.
4. Physikalische Ähnlichkeit, insbesondere Vergleich der optischen Verhältnisse, der Spaltbarkeit usw.
5. Art der Mischkristallbildung.

Wenn wir chemisch und strukturell nahe verwandte Substanzen miteinander vergleichen, lernen wir kennen, in welcher Richtung sich das Kristallgebäude beim Ersatz einzelner Bausteine durch andere verändert. Diesen Komplex von Erscheinungen hat *Groth* Morphotropie genannt. Die Veränderung, die das Kristallgebäude durch die Substitution erleidet, ist die morphotropische Wirkung des substituierenden Bestandteiles. Über die Art solcher Effekte werden wir am besten Aufschluß erlangen, wenn wir zunächst heteropolare Verbindungen untersuchen, die sich voneinander nur durch den Ersatz eines ihrer polaren Bestandteile unterscheiden. Dabei ergibt sich von selbst, daß in enger Beziehung zu dem Seite 480 bis 484 erläuterten periodischen System der Elemente vorgegangen werden muß. Der variable Bestandteil muß ja in heteropolaren Verbindungen, wenn der Rest gleich bleiben soll, die

¹⁾ Aus der diskontinuierlichen Änderung der chemischen Eigenschaften mit dem Chemismus der Mischkristalle, wie sie an Metallegierungen erkennbar ist, glaubte im Gegensatz dazu *Tammann* schließen zu dürfen, daß die ersetzenden Atome sich auch in möglichst symmetrischer Weise verteilen.

gleiche Wertigkeit besitzen. Neben den Volumbeziehungen sollen besonders die optischen Verhältnisse in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Einzelbausteine studiert werden.

α) Kristallverbindungen einwertiger Kationen

Wir betrachten zunächst heteropolare Verbindungen, die sich bei gleichem Säurerest jeweilen nur durch die Art des einwertigen Kations voneinander unterscheiden. Als solche einwertige Kationen kommen nach den Erörterungen von Seite 480 bis 484 hauptsächlich folgende in Frage. (Die Zahl der Elektronen der Hülle in der vermutlichen Verteilung auf die einzelnen Haupttringsysteme ist in Klammern beigegefügt.)

1. Aus der Hauptreihe:

Li^+ (2), Na^+ (10 = 2 + 8), K^+ (18 = 2 + 8 + 8), Rb^+ (36 = 2 + 8 + 18 + 8), Cs^+ (54 = 2 + 8 + 18 + 18 + 8).

2. Aus der ersten Nebenreihe:

Cu^+ (28 = 2 + 8 + 18), Ag^+ (46 = 2 + 8 + 18 + 18), Au^+ (78 = 2 + 8 + 18 + 32 + 18).

3. Aus der zweiten Nebenreihe:

Ga^+ (30 = ? 2 + 8 + 18 + 2), In^+ (48 = ?), Tl^+ (80 = 2 + 8 + 18 + 32 + 18 + 2).

Einwertige Ionen der Komplettierungsgruppen spielen keine Rolle, hingegen müssen Hg^+ (79) und H^+ und als einwertig positive Gruppe $(\text{NH}_4)^+$ erwähnt werden.

Die kursorische Betrachtung aller kristallisierter Verbindungen der einwertigen Metalle läßt etwa folgende, besonders von *Groth* näher formulierte Folgerungen zu. Fast durchwegs sehr ähnlich kristallisieren die K-, Rb- und Cs-Verbindungen, Mischkristallbildungen zwischen gleichen Salzen dieser drei Metalle sind häufig. Auch die entsprechenden Natriumverbindungen findet man nicht selten in kristallographisch ähnlichen Ausbildungen vor, indessen sind bei tieferen Temperaturen K- und Na-Verbindungen nur in komplizierten chemischen Substanzen kontinuierlich mischbar. Man sagt, K^+ und Na^+ können sich bei tieferen Temperaturen nicht mehr isomorph vertreten, sie vikariieren nicht mehr. Da bei höheren Temperaturen Mischkristalle öfters gebildet werden, treten beim Abkühlen die Erscheinungen der Entmischung auf.

Ähnlich verhält sich das Li^+ zu den übrigen Kationen der Hauptreihe. Schon mit dem nächst verwandten Na^+ hat es in Verbindungen wohl hie und da die Kristallformen (Struktur!) gemeinsam, ohne in anderen als komplizierten Verbindungen in erheblichem Umfange Mischkristalle zu bilden.

Unter sich erweisen sich gleichartige Verbindungen von Cu^+ , Ag^+ und Au^+ (wie schon die reinen Metalle) als kristallographisch nahe ver-

wandelt. Daß zum mindesten eine gewisse Mischbarkeit möglich ist, zeigen die Analysen der betreffenden Mineralien. In diesem Zusammenhang tritt auch Hg^+ vikariierend auf. Den Anschluß an die Hauptreihe bildet besonders Ag^+ , von dem Verbindungen bekannt sind, die den Na^+ -Verbindungen analog kristallisieren, zum Teil mit ihnen Mischkristalle bilden. Sehr häufig haben Thalloverbindungen ähnliche Kristallstruktur wie die K-, Rb- und Cs-Salze. Daß in einfachen Kristallverbindungen H^+ , das nur aus einem positiven Kern bestehende H-Ion, ohne Strukturänderung die Metallionen nicht einfach ersetzen kann, erscheint selbstverständlich, wenn der Bau der Elektronenhüllen für die Verwandtschaftsverhältnisse maßgebend sein soll. Eine Folge davon ist, daß Säuren im allgemeinen ganz anders kristallisieren als ihre Salze.

Wir wollen nun die Verwandtschaftsbeziehungen an einzelnen Beispielen näher studieren und unser Augenmerk besonders auf die Gesetzmäßigkeiten werfen, die sich beim Ionenersatz in der Veränderung der Eigenschaften kund tun. Auch wenn die Substanzen miteinander kristallographisch sehr enge verwandt sind, sind sie nicht gleich; und es ist für den Zusammenhang zwischen Chemismus, Kristallstruktur, physikalischen und chemischen Eigenschaften von grundlegender Bedeutung zu untersuchen, ob bei einfachem Ersatz der Kationen von gleicher Wertigkeit bestimmt gerichtete Veränderungen, morphotropische Wirkungen im Sinne von Seite 549 wahrzunehmen sind. Ausgangspunkt unserer Untersuchung seien die gut erforschten Halogenide. Kristallographisch erweisen sich die Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide des Li, Na, K, Rb als sehr enge verwandt. Sie alle kristallisieren kubisch, mit ausgezeichneter Spaltbarkeit nach dem Würfel und mit dem Würfel und Oktaeder als Hauptwachstumsformen. Die genauere Symmetrie ist noch nicht einwandfrei bestimmt, manche Salze lassen in Ätzfiguren, seltener in Wachstumsformen, eine niedrigere als die holoedrische (vielleicht enantiomorphe oder tetartoedrische) Symmetrie erkennen. Ganz analog verhalten sich CsF , NH_4J , AgCl , AgBr bei gewöhnlicher Temperatur.

Von CsCl , CsBr , CsJ liegen bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls kubische, nach dem Würfel spaltbare Kristalle vor, bei denen indessen sehr häufig das Rhombendodekaeder als Wachstumsform in Erscheinung tritt. Dasselbe gilt für NH_4Cl und NH_4Br (hier besonders auch $\langle 211 \rangle$), sowie für TlCl , TlBr und TlJ .

Gleichfalls kubisch, aber von deutlich hemimorpher Entwicklung, mit Tetraedern als Hauptwachstumsformen und Spaltbarkeit nach dem Rhombendodekaeder, kristallisieren CuCl , CuBr und CuJ . Schließlich ist AgJ bei gewöhnlicher Temperatur hexagonal hemimorph, wandelt sich aber bei höherer Temperatur in eine nicht näher bekannte kubische Modifikation um. Solche Polymorphieerscheinungen sind nun auch bei

einer Reihe der anderen Halogenide einwertiger Elemente bekannt und geben die Erklärung für das teilweise abweichende Verhalten der Cs- und NH_4 -Salze. So wandeln sich beim Erhitzen CsCl , NH_4Cl und NH_4Br in zweite kubische Modifikationen um, die den Ausbildungen der Li-, Na-, K- und Rb-Salze entsprechen. Wir müssen somit aus der morphologischen Entwicklung schließen, daß die kubischen Halogenide einwertiger Elemente drei verschiedenen Strukturen zuzuordnen sind, von denen mindestens zwei durch Umwandlungserscheinungen verbunden sind.

Die röntgenometrische Analyse hat dies bestätigt. Die schon früher Seite 95 beschriebene Struktur des Steinsalzes kommt allen Halogeniden mit würfelförmiger Spaltbarkeit und $\langle 100 \rangle$ sowie $\langle 111 \rangle$ als Hauptwachstumsformen zu. Sie ist auch die Struktur von CsCl , NH_4Cl und NH_4Br bei höheren Temperaturen. CsCl , CsBr , CsI , TlCl , TlBr , TlI , NH_4Cl und NH_4Br besitzen folgende Struktur: Schwerpunkte der Kationen in den Ecken von Würfeln, deren Zentren durch die Anionen besetzt sind. Die kubisch hemimorphen Cu-Halogenide schließlich besitzen die Struktur der Zinkblende mit Cu statt Zn und Cl statt S (siehe Seite 96). Die Kantenlängen der Elementarwürfel sind in Tabelle 80 zusammengestellt.

Wir wollen eine Gruppe von chemisch verwandten Mineralien mit prinzipiell ähnlicher Struktur eine isomorphe Gruppe nennen, hätten hier also zunächst drei verschiedene, isomorphe, kubische Gruppen zu unterscheiden. Eine Reihe isostruktureller Kristallarten mit gleichem Hauptbestandteil und einer vikariierenden, verschiedenen Atomart oder Atomgruppe heißen wir eine isomorphe Reihe. Es lassen sich also isomorphe Reihen der Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide unterscheiden. Die Reihe ist eine eutrope, wenn nur Verbindungen verglichen werden, deren einander ersetzende Bestandteile einer Vertikalreihe des periodischen Systemes angehören. Ist eine wirkliche oder versteckte Polymorphie vorhanden, so bilden die zwei derart verbundenen isomorphen Reihen eine isodimorphe Gruppe.

Tabelle 42. Spezifisches Gewicht (s) und Brechungsindex (n) der Alkalihalogenide

	Li+ (2)	Na+ (10)	K+ (18)	Rb+ (36)	Cs+ (54)	$(\text{NH}_4)^+$	Ag+ (46)
F ⁻ (10)	s 2,640 n 1,3915	s 2,808 n 1,3258	s 2,490 n 1,361	s (3,740) n 1,398	s 4,520 n 1,478	s — n —	
Cl ⁻ (18)	s 2,068 n 1,662	s 2,168 n 1,5443	s 1,989 n 1,4904	s 2,803 n 1,4936	s (3,359) n (1,534)	s 1,265 n —	s 5,517 n 2,061
Br ⁻ (36)	s 3,464 n 1,784	s 3,203 n 1,6412	s 2,750 n 1,5594	s 3,353 n 1,5528	s (3,747) n (1,582)	s 1,972 n —	s 6,215 n 2,253
I ⁻ (54)	s 4,061 n 1,955	s 3,665 n 1,7745	s 3,129 n 1,6670	s 3,557 n 1,6474	s (3,818) n (1,661)	s — n 1,703	

Die spezifischen Gewichte s und die Brechungsindizes n (für die D-Linie des Spektrums) der Glieder der isomorphen Gruppe vom Steinsalztypus sind nach Untersuchungen von *Spangenberg* in Tabelle 42 zusammengestellt. Die in Klammern befindlichen Werte sind nicht beobachtet, sondern aus Beziehungen berechnet, die wir weiterhin erörtern wollen. Bis zum Cs bilden die einzelnen Horizontalkolonnen eutrope isomorphe Reihen. Die Zusammenstellung lehrt uns folgendes. In allen isomorphen eutropen Reihen mit gleichem Anion besitzen die Kalisalze die niedrigste Dichte. Von K nach Rb und Cs steigt die Dichte überall gleichmäßig an, während Li- und Na-Salze sich in verschiedenen Reihen verschieden verhalten.

Die NH_4 -Salze besitzen eine noch kleinere Dichte als die Kalisalze, während die höchsten Dichtewerte in diesen Reihen den Silberhalogeniden zukommen. Die Brechungsindizes liegen zwischen 1,3 und 2,3. Sehen wir von dem ja nur berechneten Werte für CsJ ab, so ergibt sich, daß in einer eutropen isomorphen Reihe der kleinste Brechungsindex derjenigen Verbindung zukommt, deren Anionen und Kationen gleiche Elektronenzahlen besitzen. Die Zunahme der Brechungsindizes ist in der Tabelle durch Pfeile gekennzeichnet. Brechungsindizes über 2 besitzen nur die Silberhalogenide. Spezifisches Gewicht und Brechungsindex lassen somit keine einfachen Beziehungen mit dem Ersatz des Kations feststellen, wenn auch unzweifelhaft Regelmäßigkeiten vorkommen. Es fragt sich, ob nicht gewisse Funktionen von s und n einfachere morphotrope Effekte erkennen lassen.

Das Molekularvolumen $= \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{spezif. Gewicht}} = \frac{M}{s} = v$ ist bei isostrukturellen Kristallen eine streng vergleichbare Größe. Es stellt das Volumen für ein Grammolekül dar. Da aber bei gleicher Struktur die Elementarparallelepiped eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, sind die Volumenzahlen proportional den Rauminhalten der Elementarparallelepiped. Bei kubischer Kristallisation handelt es sich um Würfelgitter, so daß sich gleichzeitig die Molekularvolumen verhalten wie die dritten Potenzen der Würfelkantenlängen (d. h. der Gitterkonstanten). Vergleichen wir somit die Molekularvolumina der Glieder unserer isomorphen Gruppe miteinander, so können wir feststellen, ob und inwieweit durch Ersatz der Kationen die Gitter erweitert, die Ionenabstände vergrößert werden. Wir wollen die bei der Substitution, d. h. beim Übergang von der einen zur anderen Kristallart (z. B. NaCl zu KCl) erkennbare Änderung des Molekularvolumens den Volumeneffekt nennen.

Einfache Funktionen des Brechungsindex haben wir Seite 506 kennen gelernt als $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \varphi = \text{Raumerfüllungszahl}$ und $v \cdot \varphi = MR_L = \text{Molekularrefraktion}$. Wir müssen uns nochmals über die Bedeutung dieser zwei Größen orientieren. Denken wir uns die Atome eines nichtmagnetischen und nichtleitenden Dielektrikums durch Kugeln mit frei beweglicher Ladung dargestellt, so gibt für unendlich lange Wellen (und angenähert auch für ein λ des sichtbaren Lichtes) φ an, der wievielte Teil eines scheinbar mit Materie bedachten Raumes von den Atomkugeln wirklich erfüllt wird, MR_L gibt also an,

wie groß der von diesen als Kugeln gedachten Atomen (bezw. Ionen) wirklich eingenommene Raum pro Grammolekül ist.

Nun sind die Atome keine Kugeln, sondern komplizierte Gebilde, und die elektrische Ladung ist nicht frei beweglich, sondern an die bestimmte Bahnen ausführenden Elektronen gebunden. Wie *Debye* gezeigt hat, mißt daher die Molekularrefraktion (insbesondere wenn sie auf unendlich lange Wellen bezogen wird, wo n^2 der Dielektrizitätskonstanten gleich wird) die Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen. Je beweglicher und deformationsfähiger diese sind, um so größer wird die Molekularrefraktion. Kleine Molekularrefraktion entspricht gewissermaßen einer starken Verfestigung der Elektronenhüllen, hohe Molekularrefraktion einer Lockerung (*Fajans*). Die zwei Begriffe, Verfestigung und Lockerung, entsprechen den kleinen und großen Volumen, das die Kugeln mit frei beweglicher Ladung einnehmen, die nach der klassischen Theorie die Atome versinnbildlichen sollen. Der Anschaulichkeit halber wollen wir bei der klassischen Deutung bleiben, wir sprechen also von einem kleinen, von den Atomen wirklich eingenommenen Raum, wenn die Verfestigung der Elektronenhüllen relativ stark, die Molekularrefraktion relativ niedrig ist. Um keinen Zweifel aufkommen zu lassen, daß es sich dabei nicht um wirkliches Atomvolumen handelt, wollen wir φ die optische Raumerfüllung und MR_L (auch, da immer nur die Lorentzfunktion benutzt wird, kurz MR genannt) das wirkliche optische Molekularvolumen nennen. Die Bezeichnung „optisch“ soll dartun, daß es sich um Volumengrößen handelt, die zur Erklärung der optischen Erscheinungen nötig sind, wenn die Atome als einfache Kugeln mit frei beweglicher Ladung in Rechnung gestellt werden.

Daß übrigens die Summe der wirklichen Atomvolumen pro Grammolekül nicht allzusehr von der Molekularrefraktion abweichen wird (wenn sie auch etwas größer sein mag), zeigt folgende Beobachtungstatsache. Unter den mehr oder weniger durchsichtigen, nicht oder wenig leitenden Mineralien sind keine bekannt, deren Brechungsindex größer als 3,1 wäre. Mit Sicherheit besitzen überhaupt nur die halb oder ganz metallisch glänzenden Mineralien Hutchinsonit, Hämatit und Antimonglanz mittlere Brechungsindizes für Na-Licht, die diesen Grenzwert überschreiten. Weitans die Mehrzahl der glasglänzenden Mineralien weist einen mittleren Brechungsindex von 1,4 bis 1,8 auf. Nicht nur nach höheren, sondern auch nach tieferen Indizes nimmt die Zahl zugehöriger Mineralien rasch ab. Nur 8 Mineralien haben $n < 1,39$. Diese reine Beobachtungstatsache wird nun leicht verständlich, wenn man annehmen darf, daß der wirkliche Atomradius sich nicht allzusehr von demjenigen unterscheidet, der den die Atome ersetzenden Kugeln zukommt bei Deutung der Molekularrefraktion als „wirkliches Molekularvolumen“. Denkt man sich nämlich einerlei Kugeln am dichtesten gepackt, so verhält sich ihr Volumen zum Gesamtvolumen (des Kugelhaufens mit den Lücken) wie 0,74 : 1. Die Raumerfüllungszahl φ ist dann 0,74. Nun entspricht nach der Gleichung $\varphi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ jedem φ ein bestimmtes n . Ein φ von 0,741 ergibt ein n von 3,1. Der Brechungsindex 3,1 als ungefährer Grenzwert muß also resultieren,

wenn in erster Annäherung die Atome als undurchdringbare Kugeln angesehen werden können. Normalerweise berühren sich also in den Kristallen diese Kugeln nicht, sie nähern sich indessen mit steigendem Brechungsindex. Andererseits sagt die klassische Theorie der Zustandsgleichungen, daß in übereinstimmenden Zuständen, beispielsweise bei der kritischen Temperatur oder bei der Siedetemperatur oder beim Schmelzpunkt, gleiche Raumerfüllung herrschen muß. Ja diese läßt sich approximativ vorausberechnen und ergibt für die Schmelzpunkte einen Wert von 0,237. Dem entspricht ein Brechungsindex von 1,391. Wenn auch zahlreiche Ausnahmen zu diesen Regeln der übereinstimmenden Zustände auftreten, so wird dadurch doch der untere Grenzwert der Brechungsindizes durchsichtiger Kristallarten verständlich, denn in der Mehrzahl der Fälle wird die Raumerfüllung in den Kristallen eine größere sein als in der Schmelze. Die beobachtbare Variation der mittleren Lichtbrechung der Kristallarten spricht somit dafür, daß für unsere Zwecke die Atome als Kugeln betrachtet werden dürfen und daß der Radius dieser Kugeln von dem wirklichen Atomradius nicht allzusehr abzuweichen braucht.

Tabelle 43. Molekularvolumen, Molekularrefraktion und Raumerfüllung der Alkalihalogenide

	Li +	Na +	K +	Rb +	Cs +	(NH ₄) +	Ag +
F ⁻	MV 9,83 MR 2,337	MV 14,96 MR 3,016	MV 23,33 MR 5,162	MV (27,93) MR 6,740	MV 33,59 MR 9,507		
	φ 0,236	φ 0,202	φ 0,221	φ 0,241	φ 0,283		
Cl ⁻	MV 20,50 MR 7,587	MV 26,97 MR 8,517	MV 37,49 MR 10,846	MV 43,14 MR 12,549	MV (50,09) MR (15,572)	MV 42,3-43 MR	MV 25,98 MR 13,51
	φ 0,370	φ 0,315	φ 0,289	φ 0,291	φ 0,311	φ	φ 0,523
Br ⁻	MV 25,08 MR 10,560	MV 32,13 MR 11,560	MV 43,28 MR 13,983	MV 49,32 MR 15,778	MV (56,78) MR (18,949)	MV 49,7	MV 30,2 MR 17,43
	φ 0,421	φ 0,360	φ 0,323	φ 0,320	φ 0,334		φ 0,577
J ⁻	MV 32,96 MR 15,978	MV 40,91 MR 17,073	MV 53,06 MR 19,751	MV 59,71 MR 21,708	MV (68,03) MR (25,143)	MV 58,9 MR 22,794	
	φ 0,485	φ 0,418	φ 0,372	φ 0,364	φ 0,369	φ 0,387	

In der Tabelle 43 sind für die zu Steinsalz isomorphe Gruppe der Halogenide einwertiger Metalle, soweit bekannt, Molekularvolumen, Molekularrefraktion (wirkliches optisches Molekularvolumen) und optische Raumerfüllung ϕ berechnet. Dazu sind nur die Größen s , n , M notwendig. Wenn sich die Berechnung nicht auf beobachtete s oder n stützt, ist die Zahl in Klammern gesetzt. Man sieht, daß in ganz gesetzmäßiger Weise vom Li- zum Cs-Salz einer eutropen isomorphen Reihe Molekularvolumen und Molekularrefraktion zunehmen. Die optische Raumerfüllung ist (vom fraglichen CsJ abgesehen) in jeder eutropen Horizontalreihe ein Minimum für das Salz,

dessen Anion und Kation gleiche Elektronenzahl besitzt, und steigt mit zunehmender Differenz dieser Zahlen nach links und rechts an.

Für die Fluoride sind alle Zahlenwerte niedriger als die entsprechenden der Chloride, diese sind niedriger als für die Bromide oder gar die Jodide. Diese sofort als Ganzes ersichtlichen großen Gesetzmäßigkeiten bedeuten nach den früheren Erörterungen folgendes. Ersetzen wir im Kristallgebäude der Fluoride Li^+ durch Na^+ , Na^+ durch K^+ , K^+ durch Rb^+ , Rb^+ durch Cs^+ , so vergrößern sich die Gitterdimensionen sukzessive. Mit steigendem Atomgewicht, beziehungsweise mit steigender Elektronenzahl der ersetzbaren Kationen der Hauptreihe werden somit die Atomabstände größer. Das gleiche gilt für die Chloride, Bromide, Jodide, die selber mit steigender Elektronenzahl des Anions größere Dimensionierung aufweisen. Wie dieses (scheinbare) Molekularvolumen verhält sich das wirkliche optische Molekularvolumen, die Molekularrefraktion. Das heißt also, es werden mit steigender Elektronenzahl der zu einer Hauptreihe gehörigen, einander ersetzenden Kationen nicht nur die Gitterdimensionen und somit die Ionenabstände größer, sondern auch die wirklichen optischen Ionenradien und damit die Polarisierbarkeit. Indessen ist für die verschiedenen Salze einer isomorphen Reihe das Verhältnis von scheinbarem Molekularvolumen zu wirklichem, optischem Molekularvolumen, die optische Raumerfüllung φ , ein wechselndes. Den geringsten Teil des Gesamtraumes nehmen jeweils die Ionen ein, wenn Kationen und Anionen von gleichem Edelgastypus sind. Von allen Halogeniden der Hauptreihe kommen NaF das kleinste, LiJ das größte φ zu.

Um nun den Gang der MV- und MR-Werte näher studieren zu können, bilden wir die Differenzen der Größen je zweier benachbarter Salze mit verschiedenen Kationen der Hauptreihe. Die so erhaltenen Größen $\Delta \text{MV} = \Delta v$ und $\Delta \text{MR} = \Delta R$ sind den beim Kationenersatz

Tabelle 44. Differenzen von Molekularvolumen und Molekularrefraktion in der isomorphen Gruppe der Alkalihalogenide

Elektronendifferenz		8 10—2	8 18—10	18 36—18	18 54—36
		$\text{Na}^+ - \text{Li}^+$	$\text{K}^+ - \text{Na}^+$	$\text{Rb}^+ - \text{K}^+$	$\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$
10	F^-	Δv 5,18	Δv 8,37	Δv 4,60	Δv 5,66
		ΔR 0,679	ΔR 2,146	ΔR 1,578	ΔR 2,767
		φ_{Δ} 0,132	φ_{Δ} 0,256	φ_{Δ} 0,343	φ_{Δ} 0,489
18	Cl^-	Δv 6,47	Δv 10,52	Δv 5,65	Δv 6,95
		ΔR 0,930	ΔR 2,329	ΔR 1,703	ΔR 3,023
		φ_{Δ} 0,144	φ_{Δ} 0,221	φ_{Δ} 0,302	φ_{Δ} 0,435
36	Br^-	Δv 7,05	Δv 11,15	Δv 6,04	Δv 7,46
		ΔR 1,000	ΔR 2,423	ΔR 1,795	ΔR 3,171
		φ_{Δ} 0,143	φ_{Δ} 0,217	φ_{Δ} 0,297	φ_{Δ} 0,425
54	J^-	Δv 7,95	Δv 12,15	Δv 6,65	Δv 8,32
		ΔR 1,095	ΔR 2,678	ΔR 1,957	ΔR 3,435
		φ_{Δ} 0,138	φ_{Δ} 0,220	φ_{Δ} 0,294	φ_{Δ} 0,413

erkenntlichen scheinbaren und wirklichen Molekularvolumenvergrößerungen proportional. Wir wollen sie die scheinbaren und wirklichen Kationenvolumeneffekte nennen. Tabelle 44 enthält die aus Tabelle 43 berechneten Zahlenwerte. Bei gleichem Anion entspricht der Ersatz von Li^+ durch Na^+ oder von Na^+ durch K^+ einer Vermehrung um je 8 Elektronen der Hülle, beim Ersatz von K^+ durch Rb^+ oder von Rb^+ durch Cs^+ kommen je 18 neue Elektronen hinzu. Man erkennt folgende, sowohl für Fluoride als auch Chloride, Bromide, Jodide gültigen Regeln. Der größte scheinbare Volumeneffekt ist mit der Substitution von Na^+ durch K^+ verbunden, der kleinste mit der Substitution von K^+ durch Rb^+ . Man sieht, daß offenbar eine größere Erweiterung der Gitterdimensionen eintritt, wenn zu einer äußeren Elektronenschale des Kations eine neue mit gleichem Bau und gleicher Elektronenzahl hinzukommt, als dann, wenn eine ganz anders geartete sich addiert. So ist von $\text{Li}^+ = 2$ ausgehend der scheinbare Volumeneffekt der ersten Achterschale ($4 + 4$) (Na^+) ein kleinerer als der der zweiten (K^+), der der ersten Achtzehner-Schale ($6 + 6 + 6$) ein kleinerer als der der zweiten. Daß diese letztere Gesetzmäßigkeit tatsächlich auch die Ionendimensionen betrifft, zeigt der wirkliche (optische) Ionenvolumeneffekt ΔR , für den das gleiche gilt. Nur ist hier die Volumvergrößerung beim Auftreten der ersten Achtzehnerschale eine größere als beim Auftreten der ersten Achterschale. Das Verhalten von spezifischem Gewicht und Brechungsindex (aus denen die berechneten Größen ableitbar sind) der betrachteten isomorphen Gruppe bestätigt somit aufs schönste die aus physikalischen Überlegungen gewonnenen Ansichten über den Atombau. Es ist in der Reihe $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$ eine doppelte Periodizität erkenntlich, entsprechend den zwei Elektronenzahldifferenzen 8 und 18. Jetzt wird auch die eingangs betonte, allgemein vorhandene engere Verwandtschaft zwischen kristallisierten K^+ -, Rb^+ -, Cs^+ -Salzen einerseits und Li^+ -, Na^+ -Salzen anderseits verständlich. Der Trennung parallel geht der größte scheinbare Volumeneffekt, die größte Veränderung der Gitterkonstanten. Daß Mischkristallbildung durch regellosen Ionenersatz bei stärkerer Abweichung der Gitterdimensionen weniger wahrscheinlich wird, ist schon Seite 548 betont worden.

In einer isomorphen Reihe (gleiches Anion) ist ΔR proportional $(r_{\text{K}_2}^3 + r_{\text{A}}^3) - (r_{\text{K}_1}^3 + r_{\text{A}}^3)$, d. h. (wenn r_{A} beidesmal gleichen Wert hat) proportional $r_{\text{K}_2}^3 - r_{\text{K}_1}^3$, wobei r_{K_2} und r_{K_1} die wirklichen optischen Radien zweier benachbarter Kationen bedeuten. Wären die wirklichen optischen Ionenvolumen unveränderliche Größen, so müßten somit die ΔR zweier bestimmter Kationen in allen isomorphen Reihen (also für Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide) die gleichen sein. Dann und nur dann könnten wir uns die Atome durch starre, in ihrer Größe unveränderliche Kugeln ersetzt denken, und es müßten die Molekularrefraktionen der Summe der Atom- (bzw. Ionen-)refraktionen gleich sein. Ein Blick auf die Tabelle 44 zeigt, daß dem nicht so ist. So finden wir für ΔR von Na^+ - und Li^+ -Salz für Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide nacheinander die Werte 0,679; 0,930; 1,000, 1,095. Allgemein ergibt sich, daß mit steigendem

Atomgewicht des Anions der wirkliche optische Volumeneffekt zwischen zwei Verbindungen von Kationen größer wird. Die wirklichen optischen Kationenvolumen in heteropolaren, isomorphen Kristallen sind somit ebenfalls von der Natur des Anions abhängig. Die Molekularrefraktion einer Verbindung ist nicht streng additiv aus den Ionenrefraktionen berechenbar. Mit anderen Worten, unsere die Ionen versinnbildlichen Kugeln erleiden bei der Kristallisierung eine Volumendeformation oder allgemein gesprochen eine Deformation der Elektronenhüllen, deren Grad von der Natur des polaren Ions abhängig ist. Dieser erkennbaren optischen Volumendeformation wird eine Deformation der wirklichen Elektronenbahnen entsprechen können, so daß der schon 1921 vom Verfasser ausgesprochene Satz von der Pluralität der Atomzustände in Abhängigkeit vom Kraftfeld bestätigt wird. Ob nun die durch den Unterschied der entsprechenden ΔR -Werte zweier isomorphen Reihen erkennbare relative Deformation das Kation mehr betrifft als das Anion, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Denn wir dürfen jetzt natürlich auch nicht mehr r_A als vom Kation unabhängig ansehen. Die ΔR -Werte sind somit proportional $(r_{K_2}^3 - r_{K_1}^3) + (r_{A_1}^3 - r_{A_2}^3)$, wobei r_{A_1} und r_{A_2} den Radius des gleichen Anions, einmal in der Verbindung K_2A , das andere Mal in der Verbindung K_1A bedeuten. An und für sich erscheint es plausibler, daß die Anionen stärker und verschiedenartiger deformiert werden als die Kationen, denn sie enthalten gegenüber der Ladung der Elektronenhülle eine zu kleine Kernladung, die Festigkeit des Gebäudes wird kleiner sein als bei den Kationen, deren Kernladung einen Überschuß aufweist (siehe Seite 480).

Endlich können wir Δv zweier Salze mit verschiedenen Kationen als die der Elektronendifferenz der Kationen zukommende Vergrößerung des scheinbaren Molekularvolumens betrachten, ΔR als die dieser Elektronendifferenz entsprechende Vergrößerung des wirklichen optischen Molekularvolumens. $\frac{\Delta R}{\Delta v}$ entsprechender Salze liefert somit eine Raumerfüllungszahl für die Elektronendifferenz. Wir nennen sie φ_Δ . In ihr sind natürlich die beim Ersatz der Kationen auftretenden Volumenveränderungen (Deformationen) der Anionen, soweit sie nicht von entsprechenden Vergrößerungen der Gitterkonstante begleitet sind, mitenthaltend. Betrachten wir in Tabelle 44 φ_Δ für die 8 Elektronen beim Ersatz des Na^+ durch K^+ . Wir sehen, daß der Wert vom Anion etwas abhängig ist, aber umso kleiner wird, je größer das Anion, das heißt, je höher sein Atomgewicht oder seine Ordnungszahl ist. Die gleiche Gesetzmäßigkeit gilt für die φ_Δ des 18-Elektronenzuwachses beim Übergang von K^+ zu Rb^+ oder von Rb^+ zu Cs^+ . Nur die Fluoride von Na^+ und Li^+ machen eine Ausnahme; möglicherweise sind Lichtbrechung oder Dichte eines der zwei Salze nicht genau bestimmt worden.

So haben wir durch den Vergleich einfach erhältlicher Daten eine Reihe morphologischer Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, die einen tiefen Einblick in die Strukturbeziehungen der Glieder isomorpher eutroper Reihen von Alkaliverbindungen vermitteln. Qualitativ lassen sich die Hauptergebnisse wie folgt formulieren.

Scheinbares und wirkliches optisches Molekularvolumen, das heißt Gitterkonstanten und Molekularrefraktion, nehmen mit steigender Elektronenzahl der vikariierenden Kationen in gesetzmäßiger Abstufung zu. Das wirkliche optische Molekularvolumen ist hier immer nur ein kleiner Teil des scheinbaren Volumens, woraus wir schließen dürfen, daß die Ionen sich nicht gegenseitig berühren. Die Volumeneffekte beim

Kationenersatz sind vom Anion nicht ganz unabhängig, weder Gitterkonstanten noch Molekularrefraktion lassen sich daher streng additiv aus den Größen berechnen, die den einzelnen Bestandteilen einer Verbindung KA an sich zukommt. Es treten Deformationen auf.

Doch dadurch sind die Gesetzmäßigkeiten noch nicht quantitativ erfaßt. Ändern sich von einer isomorphen eutropen Reihe zu einer anderen der gleichen isomorphen Gruppe, wie ersichtlich, die auf gleichen Kationenersatz bezüglichen absoluten Δv , ΔR - und φ_{Δ} -Werte, so ist doch denkbar, daß relativ gleiche Verhältnisse vorhanden sind; daß, mit anderen Worten, unabhängig vom Anion Δv , ΔR und φ_{Δ} für Na-, Li-Salze in einem bestimmten Verhältnis zu den gleichen Werten für K-, Na-Salze usw. stehen. Das Anion würde dann einen bestimmten Einfluß ausüben, der sich in erster Annäherung gleichmäßig auf die verschiedenen Kationensubstitutionen überträgt. Zur Nachprüfung setzen wir in jeder Horizontalreihe von Tabelle 45 (links) Δv , ΔR , φ_{Δ} für Rb-, K-Salze willkürlich gleich 1 und bilden die zugehörigen Verhältniszahlen für die übrigen berechneten Werte. Abgesehen von den Na-, Li-Fluoriden, die uns schon früher aufgefallen sind, ist tatsächlich ziemlich gute Konstanz in den Verhältniszahlen erkennbar.

Tabelle 45. Zu Tabelle 44 gehörige Verhältniszahlen

Elektronen- differenz	8_1	8_2	18_1	18_2	8_1	8_2	18_1	18_2	Mittel
	Na+—Li+	K+—Na+	Rb+—K+	Cs+—Rb+					
F—	Δv 1,12	1,82	1	1,23	0,73	0,75	0,76	0,76	0,75
	ΔR 0,43	1,36	1	1,75	0,68	0,88	0,88	0,87	0,87 (0,83)
	φ_{Δ} 0,39	0,75	1	1,43	0,76	1,18	1,15	1,15	1,16
Cl—	Δv 1,15	1,86	1	1,23	0,91	0,94	0,93	0,93	0,93
	ΔR 0,55	1,37	1	1,78	0,93	0,96	0,95	0,95	0,95
	φ_{Δ} 0,48	0,73	1	1,44	1,01	1,02	1,01	1,02	1,015
Br—	Δv 1,17	1,85	1	1,23	1	1	1	1	1
	ΔR 0,56	1,35	1	1,77	1	1	1	1	1
	φ_{Δ} 0,51	0,73	1	1,43	1	1	1	1	1
J—	Δv 1,20	1,83	1	1,25	1,13	1,09	1,10	1,12	1,11
	ΔR 0,56	1,37	1	1,75	1,10	1,10	1,09	1,08	1,09
	φ_{Δ} 0,47	0,75	1	1,40	0,96	0,99	0,99	0,97	0,98

Es verhalten sich die scheinbaren Volumeneffekte von (Na+—Li+):(K+—Na+):
(Rb+—K+):(Cs+—Rb+) zueinander wie:

$$1,17 (\pm 0,03) : 1,84 (\pm 0,02) : 1 : 1,24 (\pm 0,01).$$

In gleicher Reihenfolge sind die Verhältnisse der wirklichen optischen Volumeneffekte

$$0,55 (\pm 0,01) : 1,36 (\pm 0,01) : 1 : 1,765 (\pm 0,015)$$

und die der φ_{Δ} -Zahlen

$$0,49 (\pm 0,02) : 0,74 (\pm 0,01) : 1 : 1,42 (\pm 0,02).$$

Die kleinen Abweichungen können sehr wohl durch die Fehlergrenzen der Lichtbrechungs- und Dichtebestimmungen verursacht sein, so daß wir sagen dürfen, die Verhältnisse der scheinbaren und wirklichen optischen Volumeneffekte, sowie der φ_{Δ} -Werte sind in einer isomorphen Gruppe weitgehend von der Natur des Anions unabhängig und besitzen für die aufeinanderfolgenden Glieder der gleichwertigen Kationen einer Vertikalkolonne des periodischen Systems charakteristische Abstufungen.

Diese Beziehung, die 1921 vom Verfasser für die scheinbaren Volumeneffekte aufgestellt und geprüft worden ist, läßt sich natürlich auch in andere mathematische Form kleiden (*Grimm* für die scheinbaren und *Spangenberg* für die wirklichen Volumeneffekte). Es müssen z. B. unabhängig vom Kation K für Verbindungen mit den Anionen A_1 und A_2 die Beziehungen gelten:

$$c_1 V_{KA_1} + c_2 = V_{KA_2}$$

und

$$c_3 R_{KA_1} + c_4 = R_{KA_2},$$

wobei c_1, c_2, c_3, c_4 Konstanten darstellen.

Nach diesen Gleichungen hat *Spangenberg* die in Tabelle 42 eingeklammerten Werte berechnet.

Betrachtet man die oben aufgeschriebenen charakteristischen Verhältniszahlen für die Alkalihalogenide, so lassen sich die früher qualitativ vermerkten Schlußfolgerungen nun auch quantitativ formulieren. Die scheinbaren Volumeneffekte für das Hinzutreten der ersten und zweiten Achterschale im Kation verhalten sich wie 1,17 : 1,84, die wirklichen wie 0,55 : 1,36. Für die Achtzehnerschalen lauten die Zahlen:

scheinbar 1 : 1,24,

wirklich 1 : 1,78.

Die Verhältnisse der φ_{Δ} -Werte nehmen von links nach rechts ungefähr zu wie 2 : 3 : 4 : 6.

Willkürlich sind bei diesem Vergleich in jeder eutropen Reihe die Effekte für den Ersatz des Rb^+ durch K^+ gleich 1 gesetzt worden. Wir haben jetzt noch zu untersuchen, in welchem Verhältnis diese Einheiten der verschiedenen Reihen zueinander stehen. Der rechte Teil der Tabelle 45 enthält die Zahlen, wobei die Effekte der Bromide gleich 1 gesetzt wurden. Es verhalten sich die scheinbaren Volumeneffekte der Bromide zu denjenigen der Chloride, Fluoride und Jodide angenähert konstant wie 1 : 0,93 : 0,75 : 1,11. Sehr ähnlich sind die Zahlen für die wirklichen (optischen) Volumeneffekte. Das bedeutet, daß die von der einen zur anderen Reihe erkennbaren Deformationen der wirklichen Ionenvolumen von sehr ähnlichen Deformationen der Gitterkonstanten begleitet sind. Wären die Zahlenverhältnisse genau die gleichen, so müßten die φ_{Δ} -Werte vom Anion unabhängig sein. Daß sie nur eine schwache Abhängigkeit zeigen, ist bereits betont worden und geht auch aus den Verhältniszahlen für die verschiedenen Reihen hervor, die wenig um 1 schwanken. Würden sich somit theoretisch die vier Verhältnissreihen:

scheinbarer Volumeneffekt (gleiches Anion) 1,17 : 1,84 : 1 : 1,24,

wirklicher Volumeneffekt (gleiches Anion) 0,55 : 1,36 : 1 : 1,765,

scheinbarer Volumeneffekt (gleiches Kation) 0,75 : 0,93 : 1 : 1,11,

wirklicher Volumeneffekt (gleiches Kation) 0,87 : 0,95 : 1 : 1,09 .

für die isomorphe Gruppe der Alkalihalogenide vom Steinsalztypus berechnen lassen, so genügte die Bestimmung von n und s für 2 Salze (etwa KBr und RbBr) zur Ableitung aller n und s der Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide von Li , Na , K , Cs . Das zeigt am besten die tatsächlich vorhandenen großen Gesetzmäßigkeiten, mit denen uns die ausführliche Diskussion bekannt gemacht hat.

Alle abgeleiteten Beziehungen betreffen den Kationenersatz innerhalb der Hauptreihe einwertiger Metalle. Bevor wir daraus weitere Schlüsse ziehen, müssen wir die Stellung der isomorphen $(\text{NH}_4)^+$ - und Ag^+ -Salze untersuchen. Aus Tabelle 43 sehen wir, daß MV und MR_L der NH_4 -Salze, soweit bekannt, ähnliche Werte aufweisen, wie die entsprechenden Rubidiums Salze. Von größerem Interesse sind die Silberhalogenide. Es ist 46 die Elektronenzahl des Silberions, und sein Bau unterscheidet sich von dem des Cs^+ rein zahlenmäßig durch Fehlen der äußersten Achterschale. Zu äußerst sind (vermutlich in $6 + 6 + 6$ aufgeteilt) 18 Elektronen. Folgende Argumentation erscheint plausibel. Das wirkliche optische Molekularvolumen sollte zwischen denen der Rb^+ - (36) und Cs^+ - (54) Verbindungen zu liegen kommen. Von den die Ionenabstände, d. h. die Gitterdimensionen bestimmenden Kraftfeldwirkungen ist jedoch kein Parallelismus mit denen der Kationen der Hauptreihe zu erwarten. Die Achtzehnerschale wird gegenüber den Achterschalen eine viel stärkere Anziehung ausüben. In der Tat sehen wir, daß die scheinbaren Molekularvolumen der Silbersalze relativ klein, sogar noch etwas kleiner sind als die der zugehörigen Natriumsalze, während MR_L , das wirkliche optische Molekularvolumen, tatsächlich zwischen Rb - und Cs -Salzen liegt. Natürlich müssen φ , n und s dann relativ hoch sein, und es ist tatsächlich aus der Kenntnis dieser Tatsachen vorausgesagt worden, daß den Ionen der 1. Nebenreihe ein Bau eigen sein muß, der eine kondensiertere Kraftfeldwirkung (Wirkungssphäre) ermöglicht. Von anderen Gesichtspunkten ausgehend hat *Bohr* die Seite 481 und Seite 482 erwähnten Elektronenkonfigurationen als wahrscheinlich hingestellt.

Durch die Stellung der Silbersalze in bezug auf das scheinbare Molekularvolumen, d. h. die Gitterkonstante, wird nun auch sofort die relativ enge Verwandtschaft mit Na -Salzen, seltener mit K -Salzen, die eingangs dieses Abschnittes betont wurde, verständlich. Bereits Seite 548 wurde darauf hingewiesen, wie die Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen bei regellosem Kationenersatz wesentlich von der Ähnlichkeit der Gitterdimensionen, d. h. der Ähnlichkeit der scheinbaren Molekularvolumen, abhängig ist. An Hand der Chloride wurde die Gesetzmäßigkeit nachgeprüft. Damit steht also auch im Zusammenhang, daß AgCl mit NaCl eine kontinuierliche Mischkristallreihe bildet, mit LiCl eine beschränkte und mit KCl und RbCl keine Mischbarkeit besitzt. AgBr mit dem absolut höheren Molekularvolumen ist mit LiBr und NaBr kontinuierlich mischbar, jedoch noch nicht mit KBr und RbBr . Die Gesetzmäßigkeiten gelten natürlich auch beim Vergleich von Salzen mit verschiedenem Anion. Als Beispiele seien erwähnt, daß KCl mit KBr kontinuierliche, mit KJ nur beschränkte Mischkristallbildung aufweist. NaCl und NaF , mit einer großen Differenz im Molekularvolumen, bei an sich kleinen Werten der Gitterkonstanten, sind gar nicht mischbar, während die in den Gitterdimensionen wenig verschiedenen Verbindungen AgBr und AgCl wieder eine kontinuierliche Serie von Mischkristallen liefern.

Hier mag auch der Ort sein, um auf eine Erscheinung aufmerksam zu machen, die wir in der Folge noch öfters antreffen werden. Wenn die Molekularvolumina zweier Salze mit gleichem Anion relativ stark verschieden sind und für das eine Salz Tendenz besteht, eine andere Kristallstruktur anzunehmen, treten gerne zwischen beiden Doppelsalze auf. Es findet dann nicht eine Kristallisation in wechselnden Mengenverhältnissen, sondern in einem bestimmten Verhältnis statt. Dabei kann dem Doppelsalz eine ganz andere Struktur zukommen als den Einzelbestandteilen oder dann eine sehr ähnliche. So bildet sich zwischen LiCl und CsCl das Doppelsalz CsLiCl_2 , das optisch anisotrop ist.

Haben wir so, ohne auf die spezielle Struktur einzugehen, räumlich morphologische Beziehungen zwischen den isomorphen Halogeniden einwertiger Kationen besprochen, so muß noch nachgeprüft werden, ob nicht gewisse physikalisch-chemische Konstanten damit im Zusammenhang stehen. Daß die Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen sich ableiten ließ, läßt auf Erfolg hoffen. Bereits Seite 275 ist der Begriff der Gitterenergie eingeführt worden. Berechnungen der Gitterenergien unserer Salze durch *Grimm* ergaben den in Tabelle 46 vermerkten Gang, wobei die Pfeile auf fallende Gitterenergie und dreifache, beziehungsweise zweifache Pfeile auf relativ sehr große oder große Differenzen hindeuten. Theoretisch ist der Abfall $\text{Na} \longrightarrow \text{K} \longrightarrow \text{Rb} \longrightarrow \text{Cs}$ und $\text{F} \longrightarrow \text{Cl} \longrightarrow \text{Br} \longrightarrow \text{J}$ nach Seite 546 verständlich, denn bei gleicher Außenschale der Elektronen (hier durchwegs 8) muß die Gitterenergie isostruktureller Kristallarten mit zunehmendem Molekularvolumen, d. h. zunehmendem Ionenabstand abnehmen. In den entsprechenden isomorphen Reihen besitzen die Li^+ -Salze (Außenschale von $\text{Li}^+ = 2$ Elektronen) die höchste Gitterenergie mit relativ großer Differenz gegenüber den Na^+ -Salzen. Sie fallen somit nicht qualitativ, sondern nur quantitativ aus der Gesetzmäßigkeit heraus. Die Gitterenergie der Ag^+ -Salze (Außenschale des Kations = 18 Elektronen) ist indessen erheblich größer als die der ähnlich dimensionierten Na^+ -Salze, sie erreicht ungefähr den Wert der Li^+ -Salze von gleichem Anion. Es macht sich also bei der Gitterenergie bereits neben dem Ionenabstand der äußere Bau der Elektronen bemerkbar.

Tabelle 46. Abfall der Gitterenergien in der isomorphen Gruppe der Alkalihalogenide

	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag
F ↓ Gitterenergie		Gitterenergie				
Cl ↓ Gitterenergie		Gitterenergie				ähnlich LiCl
Br ↓ Gitterenergie		Gitterenergie				ähnlich LiBr
J ↓ Gitterenergie		Gitterenergie				

Mit der Gitterenergie stehen nun, wie Seite 546f. erläutert, thermochemische Größen im Zusammenhang. So muß der Gang der Bildungswärmen (siehe Seite 546) durch den Gang der Gitterenergien, der Dissoziationswärme und der Elektronenaffinitäten bestimmt sein. Dadurch kann in der Richtung $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$, je nach der Natur des Anions, ein Abfall oder ein Anstieg resultieren (z. B. Anstieg bei den Chloriden, Abfall bei den Fluoriden). Die Li-Salze fügen sich auch hier meist in die Gesetzmäßigkeit ein, während die Ag^+ -Salze durch sehr kleine Bildungswärme auffallen.

Die Sublimationswärme (siehe Seite 546) der kristallisierten Halogenide fällt nach Untersuchungen von *Wartenberg* und *Schulz* im allgemeinen wenig im Sinne $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$, während hier bereits die Li-Verbindungen sich entgegengesetzt verhalten, das heißt eine kleinere Sublimationswärme aufweisen als entsprechende Na-Halogenide. Und ganz ähnlich abweichendes Verhalten der Li-Salze ist für die Schmelztemperaturen bei Atmosphärendruck zu konstatieren, wie nachfolgende Tabelle 47 zeigt.

Tabelle 47. Schmelztemperaturen der Alkalihalogenide

	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag
F	842°	988°	846°	775°	684°	—
Cl	608°	800°	775°	713°	626°	457°
Br	552°	742°	730°	676°	—	422°
J	450°	662°	685°	640°	—	—

Mit Ausnahme von KJ nehmen mit zunehmendem Atomgewicht des Kations in allen entropen Reihen die Schmelztemperaturen von Na bis Cs ab. Die Li-Salze aber besitzen eine niedrigere Schmelztemperatur als die Natriumsalze. Übrigens erkennt man auch, wie bei gleichem Kation mit zunehmendem Atomgewicht des Anions von gleichem Außenbau eine Erniedrigung der Schmelztemperatur eintritt. Sehr niedrige Schmelztemperaturen besitzen die Silbersalze. Es scheint somit, als ob von allen Halogeniden diejenigen mit Kationen einer äußersten Achterschale über das größte Temperaturintervall im kristallisierten Zustand beständig seien.

Mit den bei der Lösung in Wasser auftretenden Erscheinungen läßt sich die Gitterenergie durch den Seite 547 skizzierten Kreisprozeß in Beziehung bringen (*Fajans*). Hydratationswärme weniger Gitterenergie gibt die Lösungswärme. Sind also beispielsweise die Hydratationswärmen für die Ionen zweier Salze wenig, die Gitterenergien aber stark verschieden, so muß dem Salz mit größerer Gitterenergie die kleinere (ja vielleicht negative) Lösungswärme zukommen. Mit negativen Lösungswärmen sind nun nicht selten sehr geringe Löslichkeiten verbunden. Bis zu einem gewissen Grad läßt sich so verstehen, daß im Gegensatz zu den Halogeniden der Hauptreihe einwertiger Kationen AgCl und AgBr mit ihrer relativ großen Gitterenergie sehr schwer löslich sind.

Sicherlich werden mit dem Fortschritt unserer Kenntnisse über den Atom- und Ionenbau noch viel mehr Tatsachen der Kristallchemie und Kristallphysik von einheitlichen Gesichtspunkten aus überblickt werden können. Doch haben wohl schon diese Hinweise gezeigt, wie eine Diskussion der Gesetzmäßigkeiten, die einfachen Funktionen von M , s und n der Glieder einer isomorphen Gruppe zukommen, manches verständlich machen.

Dazu waren nicht einmal die absoluten Strukturgrößen nötig. Ihnen seien noch einige Worte gewidmet.

Die allgemeine Vorstellung, die wir über den Bau heteropolarer Kristallverbindungen gewonnen haben, ist folgende. Die Bausteine sind die einzelnen Ionen, deren

Kerne gewisse, die Gitterdimensionierung bestimmende Abstände voneinander besitzen. Wir nennen sie die Ionenabstände. Jedem Ion kommt eine Größe zu, die wir, auf eine die Lichtbrechung verständlich machende Kugel mit frei beweglicher Ladung umgerechnet, die wirkliche optische Ionengröße, bezw. den wirklichen optischen Ionenradius genannt haben. Im allgemeinen werden sich die so definierten Ionen nicht berühren, da die Raumerfüllungszahl nicht den höchst zulässigen Wert besitzt. Die Ionen können sich also nur bis zu einem bestimmten Grade nähern. Ihre Wirkungssphäre oder Raumbeanspruchung ist größer als das wirkliche optische Volumen oder die wirkliche optische Raumerfüllung. Daraus ergibt sich, daß jede Strukturbeschreibung heteropolarer Kristallverbindungen die Größen: Ionenabstand, wirklicher optischer Ionenradius und Radius der Wirkungssphäre enthalten sollte. Von diesen drei Größen ist nur die erste durch Strukturbestimmungen direkt erhältlich, die zwei anderen lassen sich lediglich unter gewissen Annahmen berechnen.

Die Größen der Ionenabstände (zugleich Summe der Radien der Wirkungssphären der einzelnen Ionen) lauten für die isomorphe Gruppe der Halogenide in 10^{-8} wie folgt:

Tabelle 48. Ionenabstände in den Alkalihalogeniden

	Li	Na	K	Rb	Cs	NH ₄	Ag
F	2,009	2,311	2,680	2,846	3,026	—	—
Cl	2,567	2,812	3,139	3,289	3,457	3,27	2,78
Br	2,745	2,982	3,293	3,440	3,605	3,45	2,89
J	3,007	3,232	3,524	3,667	3,829	3,65	—

In den kristallisierten Metallen Li, Na, K sind die halben kürzesten Entfernungen zweier Atomschwerpunkte durch die Zahlen 1,53 (Li), 1,86 (Na), 2,25 (K) gegeben. Sie, entsprechen hier den Radien der Wirkungssphären, beziehen sich aber auf metallischen, und nicht heteropolaren Kristallaufbau. Würden wir dennoch diese Werte zur Aufteilung der Ionenabstände in obige Tabelle einsetzen, so würden für F^- , Cl^- , Br^- , J^- je nach der Natur der Verbindung etwas variable Werte resultieren. Bragg ist bei einem Versuch, Mittelwerte der Radien der Wirkungssphären einzelner Ionen zu berechnen, von gediegenem Eisen, Diamant und Karbonaten ausgegangen. Dadurch erhielt er wieder etwas andere Zahlen. Da es sich nur um orientierende Größen handelt, die bei Strukturbestimmungen schätzungsweise in Rechnung gestellt werden können, genügt es, ungefähre Werte anzugeben. Die Mittelzahlen mögen etwa lauten:

Tabelle 49. Radien der Wirkungssphären einwertiger Ionen

Radien der Wirkungssphären für Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ag ⁺	
in Å, ungefähr	1,55	1,8	2,1	2,25	2,35	1,7
Radien der Wirkungssphären für F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻			
in Å, ungefähr	0,6	1,05	1,2	1,4		

Schon der Versuch, aus diesen Werten die Tabelle über die Ionenabstände der Halogenide vom Steinsalztypus zu rekonstruieren, zeigt, daß die Zahlen in keiner Weise als Konstanten angesehen werden dürfen. Sie sollen nur einen Anhaltspunkt darüber geben, wie weit sich normalerweise, d. h. bei nicht zu starker Ionendeformation, die Raumbeanspruchung eines Iones erstreckt. Die Berechnungsart hat es mit sich gebracht, daß den Kationen die größeren, den Anionen die kleineren Räume zugeschrieben

werden, ganz im Gegensatz zu Befunden über die optische Raumerfüllung der frei beweglichen Ionen. Auch dieses von dem Ausgangspunkt der Berechnung abhängige Resultat mag den bloß praktischen Nutzen einer Aufteilung der Ionenabstände in Radien der Wirkungssphären dartun.

So wichtig es also wäre, wirkliche Atom- oder Ionenradien oder Radien der Wirkungssphären dieser Bestandteile zu kennen, aus den bestimmaren Daten lassen sich immer nur unter gewissen Voraussetzungen hypothetischer Natur entsprechende Größen berechnen. Wir werden daher gut tun, uns im folgenden auf die Mitteilung der relativen Gesetzmäßigkeiten zu beschränken, die als tatsächlich konstatierbare Volumen-effekte zu erkennen sind.

Nachzuprüfen gilt es noch, inwiefern sich die bei einer isomorphen Gruppe von Verbindungen einwertiger Kationen gefundenen Beziehungen in anderen Gruppen des gleichen Ionenersatzes wiederholen. Auch muß die Stellung von Cu^+ , Au^+ und Tl^+ gegenüber Ag^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ festgestellt werden.

TlCl und TlBr besitzen die Strukturen der zweiten Modifikationen der Cs -Halogenide und der NH_4 -Halogenide. Leider sind die Lichtbrechungsverhältnisse nicht bekannt. Über die Molekularvolumina gibt Tabelle 50 Auskunft. Daraus ist ersichtlich, daß den Thalliumver-

Tabelle 50. Molekularvolumen, Molekularrefraktion und Raumerfüllung in den Nebengruppen der Alkalihalogenide

	Cs	NH_4	Tl	Rb(ber.)
Cl	MV 42,24 MR 15,251 φ 0,361	34,39 12,41 0,361	34,1	< 36,6 12,3
Br	MV 47,86 MR 18,464 φ 0,386	38,43—40,84	37,7	< 41,8 15,5
J	MV 57,42 MR 24,266 φ 0,422			
	CuCl MV 25,03 MR 12,1 φ 0,487	CuBr 29,88	CuJ 33,62 20,24 0,602	

bindungen scheinbare Volumenverhältnisse zukommen, die etwa denen der schätzungsweise berechneten Rb-Verbindungen (somit auch der NH_4 -Verbindungen) entsprechen. Auch hier zeigt sich wieder, daß vom Edelgastypus abweichender Ionenbau kürzere Ionenabstände zur Folge hat, so daß trotz der hohen Elektronenzahl 80 die Gitterdimensionierung kleiner wird als für Cs -Salze gleicher Struktur.

Die Halogenide des einwertigen Kupfers zeigen einen besonderen, Seite 552 erwähnten Bauplan. Sie lassen sich somit nicht unmittelbar mit den anderen Salzen vergleichen. Es sind indessen Molekularvolumen und Molekularrefraktion etwas kleiner als für die anders struierten Silbersalze, und die Vermutung mag gerechtfertigt erscheinen, daß dies auch bei gleicher Struktur der Fall wäre. Bestätigt wird die Annahme durch zwei isomorphe Reihen dieser ersten Nebengruppe. Es lauten die Molekularvolumina für die gleichstruierten (kubisch flächenzentrierte Gitter bildenden¹⁾ gediegenen Metalle folgendermaßen

	Cu	Ag	Au
MV	7,1	9,8	10,2

Für die unter sich isomorphen Oxydule von Cu und Ag (Struktur siehe Tabelle 81) erhält man die Zahlen (als Äquivalentzahlen auf $\frac{1}{2}$ Cu₂O berechnet):

	$\frac{1}{2}$ Cu ₂ O	$\frac{1}{2}$ Ag ₂ O
MV	11,98	14,86

Die Kationen der ersten Nebenreihe gehören somit wieder einer Folge an, bei der mit zunehmender Elektronenzahl scheinbares und wirkliches optisches Molekularvolumen entsprechender Verbindungen zunehmen. Jedoch nur das wirkliche optische Molekularvolumen besitzt Werte, die ungefähr denen der Hauptreihe bei gleicher Elektronenzahl entsprechen, das scheinbare Molekularvolumen ist viel kleiner. Es müssen daher Cu⁺, Ag⁺, Au⁺-Verbindungen relativ hohe Brechungsindizes besitzen.

Bevor die Gesamtergebnisse für einwertigen Kationenersatz formuliert werden, seien noch weitere Gruppen untersucht. Ein besonders lehrreiches Beispiel hat in langwierigen Arbeiten *E. A. H. Tutton* gründlich untersucht. Währenddem Na₂[SO₄], Thenardit, rhombisch holoedrisch mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0,4731:1:0,7996$ kristallisiert und Ag₂[SO₄] ihm mit $a:b:c = 0,4614:1:0,8079$ nach Ausbildungsweise und Spaltbarkeit sehr nahe verwandt ist, bilden die ebenfalls rhombisch holoedrischen, aber typisch pseudohexagonalen Sulfate, Selenate und Chromate von K, Rb, Cs, NH₄, Tl eine ausgezeichnet isomorphe Gruppe. Folgende Achsenverhältnisse zeigen die enge Verwandtschaft einiger Glieder an.

Kaliumsulfat	$a:b:c = 0,5727:1:0,7418$	$\propto (111)(010) = 65^{\circ} 37'$
Kaliumselenat	$a:b:c = 0,5731:1:0,7319$	$= 65^{\circ} 43'$
Ammoniumsulfat	$a:b:c = 0,5635:1:0,7319$	$= 65^{\circ} 56'$
Kaliumchromat	$a:b:c = 0,5694:1:0,7298$	$= 65^{\circ} 49'$
Rubidiumsulfat	$a:b:c = 0,5723:1:0,7485$	$= 65^{\circ} 33'$
Caesiumsulfat	$a:b:c = 0,5712:1:0,7531$	$= 65^{\circ} 32'$
Thalliumsulfat	$a:b:c = 0,5555:1:0,7328$	$= 66^{\circ} 07'$

¹⁾ Siehe Seite 96.

Aus dieser Zusammenstellung sehen wir auch, daß bei nicht kubischen isomorphen Kristallarten, bei ein und derselben Temperatur (bei Zimmertemperatur) die Achsenverhältnisse und damit die entsprechenden Flächenwinkel nicht genau übereinstimmen. Immerhin liegen gerade in dieser sehr enge verwandten Gruppe einzelne Unterschiede fast innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen. *Tutton* hat eine weitere, ausgedehnte isomorphe Gruppe von Verbindungen der Kationen K, Rb, Cs, NH_4 , Tl untersucht: die Gruppe der Doppelsulfat- und Doppelselenat-Hexahydrate, von den allgemeinen Formeln $\text{R}_2\text{M}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{R}_2\text{M}[\text{SeO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. R ist das einwertige Element, M kann Ni, Fe, Co, Cu, Mn, Cd sein. Sämtliche Salze kristallisieren monoklin holoedrisch mit übereinstimmenden Flächenkomplexen, besitzen also unzweifelhaft ähnliche Struktur. Über die morphologischen Beziehungen innerhalb der Selenatgruppe gibt beispielsweise die Tabelle 51 Auskunft. Es sind die Achsenverhältnisse und $\angle \beta$ einiger K-, Rb-, Cs-Salze angeführt. Man erkennt beim näheren Vergleich gesetzmäßige morphotropische Effekte, die sich in allen Reihen wiederholen. So nimmt $\angle \beta$ von K zu Cs zu, a:b und b:c nehmen in der gleichen Richtung ab. Die Substitution von K durch Rb und Cs hat also ganz bestimmte morphologische Effekte zur Folge.

Tabelle 51. Achsenverhältnisse und Winkel β isomorpher Doppelselenat-Hexahydrate

	K	Rb	Cs
Ni-Selenat 6 aq	0,7467 : 1 : 0,5059 104° 27'	0,7395 : 1 : 0,5031 105° 20'	0,7288 : 1 : 0,4993 106° 11'
Fe-Selenat 6 aq	0,7490 : 1 : 0,5044 103° 50'	0,7424 : 1 : 0,5000 104° 57'	0,7308 : 1 : 0,4979 106° 2'
Co-Selenat 6 aq	0,7522 : 1 : 0,5062 104° 17'	0,7427 : 1 : 0,5019 105° 14'	0,7310 : 1 : 0,4989 106° 18'
Cu-Selenat 6 aq	0,7508 : 1 : 0,5143 103° 25'	0,7495 : 1 : 0,5066 104° 44'	0,7398 : 1 : 0,4981 105° 42'
Mn-Selenat 6 aq		0,7422 : 1 : 0,5008 105° 9'	0,7319 : 1 : 0,4957 106° 22'

In monoklinen Kristallen ist die Indikatrix nur in bezug auf eine Hauptachse fixiert. Neben Änderungen in den Brechungsindizes werden daher auch Änderungen im Verhältnis der Hauptbrechungsindizes zueinander und in der Lage der Indikatrix von Glied zu Glied einer isomorphen Gruppe wahrnehmbar sein müssen. In Tabelle 52 sind von den soeben betrachteten Salzen die Verhältnisse der Indikatrixhauptachsen (n_β des Kaliumsalzes einer jeden Reihe ist = 1 gesetzt), die maximale Doppelbrechung, die Auslöschungsschiefe n_α/c und der auf n_γ als Bisektrix bezogene Winkel der optischen

Achsen für Na-Licht angegeben. Man erkennt auch hier Gesetzmäßigkeiten. $2 V_{n_\gamma}$ nimmt entweder von K über Rb zu Cs kontinuierlich zu oder (Cu-Salz) ab. In der gleichen Richtung nimmt die Doppelbrechung ab, das heißt, die Hauptbrechungsindizes werden viel ähnlicher. Der Winkel n_α/c nimmt mit steigender Elektronenzahl der Substituenten zu. Wir sehen somit, daß der Kationenersatz ganz bestimmte optische Effekte zur Folge hat, und wir werden verstehen, daß die Bestimmung der optischen Konstanten von Mischkristallen Aussagen über die Zusammensetzung der Mischkristalle gestattet. Denn wenn die Endglieder einer Mischungsreihe sich optisch verschieden verhalten, müssen die Zwischenglieder ebenfalls in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ihre optischen Eigenschaften verändern. Wir werden später auf graphische Darstellungen dieser Art zurückkommen, hier sei nur erwähnt, daß sich beispielsweise das Kaliumsalz des Nickelselenathexahydrates optisch positiv, das Cs-Salz optisch negativ verhält, so daß für Na-Licht ein Mischkristall optisch neutral sein muß (Winkel der optischen Achsen = 90°).

Was nun im besonderen Molekularvolumen und Molekularrefraktion innerhalb der von *Tutton* untersuchten Gruppen betrifft, so gibt darüber die Tabelle 53 Auskunft. Die Molekularrefraktion ist wieder für die D-Linie (Na-Licht) berechnet. Um einen direkten Vergleich mit den Alkalihalogeniden zu erhalten, sind die Werte und Differenzen pro Alkaliion (also halbes Molekül der Schreibweise von Seite 567) angeführt. Wir erkennen den Parallelismus in den Erscheinungen.

Zunächst sehen wir in qualitativer Weise genau die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie in der Gruppe der Alkalihalogenide. Molekularvolumen und Molekularrefraktion nehmen mit steigender Ordnungszahl des substituierten Alkalimetalles zu. Die Zunahme ist von Rb zu Cs größer als von K zu Rb. Für die Sulfate und Selenate sind die absoluten Werte der Zunahmen von MV und MR einander sehr ähnlich. Die gleichen Werte schwanken auch für die Gruppe der Doppelsalz-Hexahydrate nicht sehr stark um gewisse Mittelwerte. Die Schwankungen sind unregelmäßig und lassen keinerlei Beziehung zum restlichen Molekülanteil erkennen. Der Einfluß des Anions ist also hier kein deutlich gesetzmäßiger, wie in der Gruppe der Alkalihalogenide nach *Spangenberg*. Das braucht uns nicht zu verwundern, denn der dem Alkali entgegenstehende Molekülrest ist an sich groß und relativ wenig verschieden. Ob die erkennbaren Schwankungen reelle Bedeutung haben oder auf Fehlbestimmungen der Dichte, beziehungsweise des mittleren Brechungsindex zurückzuführen sind, ist schwer zu unterscheiden.

Tabelle 52. Veränderung der optischen Verhältnisse in

	K			Rb
	Achsenverhältnis der Indikatrix. $2 V_{n_\gamma}$	$n_\gamma - n_\alpha$	n_α/c	Achsenverhältnis der Indikatrix. $2 V_{n_\gamma}$
Cu-Selenate	0,9917 : 1 : 1,0080 $2 V_{n_\gamma} = 88^\circ 27'$	0,0248	$13^\circ 34'$	0,9951 : 0,9971 : 1,0059 $2 V_{n_\gamma} = 53^\circ 11'$
Fe-Selenate	0,9943 : 1 : 1,0107 $2 V_{n_\gamma} = 64^\circ 18'$	0,0250	$10^\circ 27'$	0,9968 : 1,0012 : 1,0096 $2 V_{n_\gamma} = 73^\circ 32'$
Co-Selenate	0,9960 : 1 : 1,0106 $2 V_{n_\gamma} = 62^\circ 19'$	0,0222	$8^\circ 54'$	0,9988 : 1,0025 : 1,0099 $2 V_{n_\gamma} = 73^\circ 37'$
Ni-Selenate	0,9940 : 1 : 1,0101 $2 V_{n_\gamma} = 72^\circ 48'$	0,0246	$6^\circ 59'$	0,9952 : 1,0012 : 1,0077 $2 V_{n_\gamma} = 82^\circ 13'$

Der völlig unregelmäßige Gang läßt eher letzteres vermuten. Bilden wir die Verhältniszahlen der Änderungen von Molekularvolumen und Molekularrefraktion zwischen K und Rb und Rb und Cs, so werden die Werte der letzten Kolonne erhalten. Sehr häufig treten für das erstere Verhältnis Werte von 1:1,32 bis 1:1,38 auf, für das zweite Verhältnis 1:1,70 bis 1:1,74. Abweichungen davon sind in beträchtlichem Grade vorhanden, indessen ergibt der Mittelwert aller Verhältnisse 1:1,33, bezw. 1:1,73. Der Mittelwert der Molekularrefraktionsänderungen entspricht ziemlich genau den Zahlen, die wir bei den Alkalihalogeniden gefunden haben, derjenige der Molekularvolumenänderungen ist etwas größer als bei den Alkalihalogeniden (dort 1:1,24). Wenn es also auch scheint, als ob die absoluten Größen der genannten Verhältniszahlen für verschiedene Verbindungen etwas verschieden lauten, so sind doch die Änderungen für so andersgeartete Typen wie die kubischen Halogenide, die rhombischen Sulfate und Selenate und die monoklinen Doppelsulfat-Hexahydrate und Doppelselenat-Hexahydrate gering. Wir können sehr wohl auch in quantitativer Hinsicht von einem bestimmten Gang sprechen, der sich bei der Substitution von K durch Rb oder Cs allgemein geltend macht. Das zeigt nun recht eindringlich ein Vergleich mit den Ammonium- und Thalliumsalzen. Auch bei den Doppelsalz-Hexahydraten liegt das Molekularvolumen der NH_4 -Salze zwischen den Molekularvolumina der Rb- und Cs-Salze, und zwar ist es meist sehr angenähert gleich dem der entsprechenden Rubidiumverbindung. Und das gleiche gilt für die Molekularrefraktion. Wie sich die Thalliumsalze verhalten, mag folgende kleine Gegenüberstellung zeigen.

		Sulfate	Selenate	Zn-Doppelsulfat-Hexahydrat
Rb	$\frac{1}{2}$ MV	36,9	40,3	103,5
	$\frac{1}{2}$ MR	11,10	12,92	30,04
Tl	$\frac{1}{2}$ MV	37,3	40,1	103,98
	$\frac{1}{2}$ MR	16,95	19,47	35,82

Die Molekularvolumina der Thalliumsalze entsprechen ziemlich genau denen der Rubidiums Salze, die Molekularrefractionen sind indessen erheblich größer. Da Tl+ die Elektronenzahl 80 hat, liegt die Anormalität im Molekularvolumen. Die Effekte entsprechen genau jenen, die wir bei den Alkalihalogeniden vorfanden.

Zur Illustrierung der weitreichenden Gültigkeit der erläuterten Zusammenhänge mögen in Hinsicht auf die Molekularvolumenverhältnisse einige weitere Daten folgen. Sie machen zugleich mit mehreren, für den Chemiker interessanten isomorphen Reihen

der isomorphen Gruppe der Doppelselenat-Hexahydrate

		Cs		
$n_\gamma - n_\alpha$	n_α/c	Achsenverhältnis der Indikatrix. $2 V_{n_\gamma}$	$n_\gamma - n_\alpha$	n_α/c
0,0165	23° 5'	1,0036 : 1,0046 : 1,0109 $2 V_{n_\gamma} = 48^\circ 26'$	0,0112	37° 12'
0,0195	13° 37'	1,0082 : 1,0112 : 1,0153 $2 V_{n_\gamma} = 82^\circ 47'$	0,0108	21° 4'
0,0170	12° 50'	1,0089 : 1,0119 : 1,0154 $2 V_{n_\gamma} = 86^\circ 48'$	0,0099	19° 23'
0,0192	9° 59'	1,0080 : 1,0116 : 1,0142 $2 V_{n_\gamma} = 96^\circ 52'$	0,0094	16° 51'

Tabelle 53. Veränderung des Molekularvolumens und der Molekularrefraktion in den isomorphen Sulfaten, Selenaten und Doppelsalzen

		K	NH ₄		Δ-Werte		Verhältnis
					Rb—K	Cs—Rb	
$\frac{1}{2}$ (SO ₄)	MV	32,8		Δ _v	4,1	5,7	1 : 1,39
	MR	9,5		Δ _R	1,6	2,74	1 : 1,71
	φ	0,290		φ _Δ	0,39	0,48	
$\frac{1}{2}$ (SeO ₄)	MV	36,1		Δ _v	4,2	5,6	1 : 1,33
	MR	11,3		Δ _R	1,6	2,76	1 : 1,73
	φ	0,314		φ _Δ	0,38	0,49	
$\frac{1}{2}$ Mg Sulf. 6 aq	MV	99,00	104,65	Δ _v	4,8	6,5	1 : 1,35
	MR	27,41	29,43	Δ _R	1,6	2,73	1 : 1,71
	φ	0,277	0,281	φ _Δ	0,33	0,42	
$\frac{1}{2}$ Fe Sulf. 6 aq	MV	99,8	103,74	Δ _v	4,8	6,6	1 : 1,38
	MR	28,59	30,12	Δ _R	1,71	2,39	1 : 1,40
	φ	0,287	0,290	φ _Δ	0,28	0,36	
$\frac{1}{2}$ Co Sulf. 6 aq	MV	97,84	103,20	Δ _v	4,7	6,5	1 : 1,38
	MR	28,64	30,14	Δ _R	1,53	2,82	1 : 1,84
	φ	0,289	0,292	φ _Δ	0,32	0,43	? n
$\frac{1}{2}$ Ni Sulf. 6 aq	MV	96,99	101,96	Δ _v	4,7	6,2	1 : 1,32
	MR	28,20	30,05	Δ _R	1,56	2,67	1 : 1,71
	φ	0,291	0,295	φ _Δ	0,33	0,43	
$\frac{1}{2}$ Cu Sulf. 6 aq	MV	98,24	103,04	Δ _v	4,9	6,2	1 : 1,27
	MR	28,43	30,25	Δ _R	1,60	2,61	1 : 1,63
	φ	0,289	0,294	φ _Δ	0,33	0,42	
$\frac{1}{2}$ Zn Sulf. 6 aq	MV	98,8	103,95	Δ _v	4,7	6,3	1 : 1,34
	MR	28,30	30,24	Δ _R	1,74	2,54	1 : 1,46
	φ	0,286	0,291	φ _Δ	0,37	0,40	
$\frac{1}{2}$ Mg Sel. 6 aq	MV	105,1	110,52	Δ _v	4,8	6,5	1 : 1,35
	MR	31,07	33,10	Δ _R	1,57	2,73	1 : 1,74
	φ	0,292	0,299	φ _Δ	0,33	0,42	
$\frac{1}{2}$ Fe Sel. 6 aq	MV	105,2	110,2	Δ _v	4,9	6,5	1 : 1,33
	MR	32,02	33,99	Δ _R	1,57	2,67	1 : 1,70
	φ	0,304	0,306	φ _Δ	0,32	0,41	
$\frac{1}{2}$ Co Sel. 6 aq	MV	104,3	109,05	Δ _v	4,9	6,1	1 : 1,24
	MR	31,90	33,86	Δ _R	1,71	2,60	1 : 1,52
	φ	0,306	0,304	φ _Δ	0,35	0,43	
$\frac{1}{2}$ Ni Sel. 6 aq	MV	103,07	108,26	Δ _v	5,4	6,1	1 : 1,13
	MR	31,75	33,82	Δ _R	1,51	2,95	1 : 1,95
	φ	0,315	0,312	φ _Δ	0,28	0,48	? spez. Gew.
$\frac{1}{2}$ Cu Sel. 6 aq	MV	104,84	110,32	Δ _v	5,1	6,9	1 : 1,35
	MR	32,01	34,26	Δ _R	1,51	2,73	1 : 1,81
	φ	0,305	0,309	φ _Δ	0,30	0,40	
$\frac{1}{2}$ Zn Sel. 6 aq	MV	105,2	109,7	Δ _v	4,7	6,7	1 : 1,42
	MR	32,04	33,92	Δ _R	1,65	2,57	1 : 1,56
	φ	0,305	0,309	φ _Δ	0,35	0,38	? spez. Gew.

Tabelle 54. Isomorphe K-, Rb-, Cs- und Th-Salze

	K+ Molekular- vol. MV	Rb — K Δ MV	Cs — Rb Δ MV	Th — K Δ MV	
(ClO ₄) Perchlorate rhombisch	54,9	+ 6,4	+ 8,5	+ 7,2	1 : 1,33 : 1,23
(MnO ₄) Permanganate rhomb.	58,5	+ 4,7	+ 6,8	—	1 : 1,45 ?
(C ₄ H ₄ O ₆ H) triklin u. monoklin	96,3	+ 6,5	—	+ 4,7	1 : ? : 0,72

Tabelle 55. Isomorphe Na-, Cu-, Ag-Salze

		Ag — Na Δ MV	Ag — Cu Δ MV	Ag MV
$\frac{1}{2}$ (NCS) ₃ Sr Cs ₃	tetr. g.	—	+ 9,7	186,6
$\frac{1}{2}$ (NCS) ₃ Ba Cs ₃	tetr. g.	—	+ 8,8	191,7
ClO ₃	kub.	+ 2,6	—	45,4
$\frac{1}{2}$ (SO ₄)	rhomb.	+ 2,4	—	28,8
$\frac{1}{2}$ (SeO ₄)	rhomb.	+ 0,7	—	30,3
SO ₃ · H ₂ O	rhomb.	+ 1,8	—	56,9

bekannt (Tab. 54 u. 55). Wir sehen aus diesen Zusammenstellungen weiterhin die enge Verwandtschaft in der Dimensionierung zwischen Ag- und Na-Salzen, auch ist ersichtlich, daß mit Silbersalzen isomorphe Kupfersalze wesentlich kleineres Molekularvolumen besitzen.

In der Fig. 501 ist versucht worden, schematisch die erkennbaren Hauptzusammenhänge darzustellen. Die Elektronenzahlen der Kationen werden auf der Abszisse, die Molekularvolumen und Molekularrefraktionen als Ordinaten abgetragen. Man erhält dann für isomorphe Salze Kurven, die alle mehr oder weniger den gezeichneten parallel gehen. Ein Kurven-

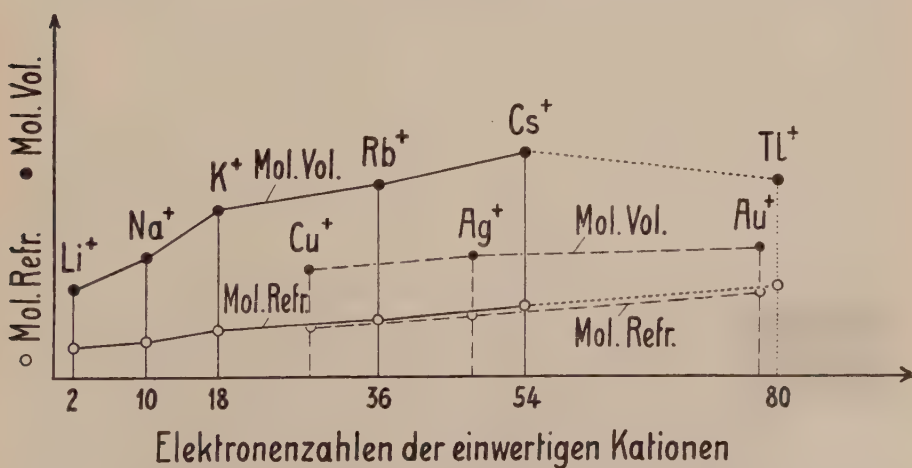


Fig. 501. Abhängigkeit von Molekularvolumen und Molekularrefraktion isomorpher Salze von der Elektronenzahl der einwertigen Kationen.

system mit willkürlichem Volumen für ein Ausgangssalz ist somit für alle charakteristisch. Die Fig. 501 läßt sehr viele Beziehungen von fundamentaler Bedeutung überblicken. Man erkennt zunächst, daß die Molekularrefraktion (bezogen auf Formeln, die ein einwertiges Kation enthalten) mit steigender Elektronenzahl des R^+ stetig zunimmt. Die Werte für R^+ der ersten Nebenreihe und für Tl^+ liegen nur wenig unterhalb der Verbindungslinien der R^+ der Hauptreihe. Die Differenzen der Molekularrefraktion isomorpher Salze geben in erster Linie über die Differenzen der „wirklichen optischen Kationenvolumen“ (Definition siehe Seite 554) Auskunft. Diese sind somit in der Hauptsache eine Funktion der Elektronenzahl, nur wenig macht sich der etwas kondensiertere Bau der nicht zum Edelgastypus gehörigen Kationen bemerkbar. Ganz andere Verhältnisse zeigen die Molekularvolumenkurven. Sie geben über die Gitterdimensionierung, beziehungsweise die Atomabstände Auskunft. Für die Kationen vom Edelgastypus wachsen diese Abstände mit steigender Elektronenzahl des Substituenten von Li^+ bis K^+ um mehrfach größere Beträge als die Molekularrefraktion. Von K^+ bis Cs^+ verlaufen die Kurven flacher, wenn auch noch nicht so flach, wie die der zugehörigen Molekularrefraktionen. Deutlich erkennbar ist, daß die geringste Differenz in den Abständen zwischen K^+ - und Rb^+ -Salzen auftritt. Ganz andere Gitterdimensionierung kommt den Cu -, Ag -, Au -Verbindungen zu. Hier macht sich der völlig andere Außenbau der Elektronen bemerkbar. Die Achtzehner-Schale vermag eine viel größere Anziehung auszuüben als die Achter-Schale. Die Volumenverhältnisse isomorpher Salze sind einer der besten Beweise dafür, daß tatsächlich Cu^+ , Ag^+ , Au^+ ganz andere Kraftfeldwirkung, also ganz anderen Bau haben müssen als Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . In der ersten Nebenreihe steigt das Molekularvolumen nicht sehr stark mit zunehmender Elektronenzahl, am schwächsten ist wohl der Anstieg vom Silber- zum Goldsalz.

Die Salze des Tl^+ , das in der zweitäußersten Schale vielleicht gleichfalls 18 Elektronen, in der äußersten aber nur 2 aufweist, besitzen wiederum kleineres Molekularvolumen, als bei entsprechender Edelgas-hülle auftreten müßte. Andererseits ist die Packung erheblich lockerer als bei den Au -Verbindungen.

Zunächst ergeben sich aus diesen Tatsachen zwanglos die auf Seite 550 zusammengestellten Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der engeren Verwandtschaftsverhältnisse. Wir verstehen jetzt, daß die ähnlich dimensionierten K -, Rb -, Cs -, Tl -Salze fast immer isomorph kristallisieren und Mischkristalle bilden, daß zwischen K - und Na -Salzen geringerer Verwandtschaftsgrad herrscht (häufige Entmischung) und daß Li -Salze nur ausnahmsweise mit den anderen enger verwandt sind. Ferner wird der Verbindungspunkt von Hauptreihe und erster Nebenreihe zwischen den

Na- und Ag-Salzen liegen müssen, da diese sehr ähnliche Dimensionierung trotz verschiedenen Kationenbaues aufweisen. Es sind somit die Verwandtschaftsverhältnisse der Salze einwertiger Metalle eine direkte Folge der Atomkonstitution.

Weiterhin verstehen wir aber auch, daß die Thallium-, Kupfer-, Silber- und Goldsalze im allgemeinen viel stärker lichtbrechend sind als die Li-, Na-, K-, Rb- und Cs-Salze. Die ersteren sind viel dichter gepackt. Das Verhältnis $\frac{\text{Molekularrefraktion}}{\text{Molekularvolumen}}$, die Raumerfüllungszahl, ist aber eine direkte Funktion des mittleren Brechungsindex. Aus dem bekannten Brechungsvermögen einiger Hg^+ -Salze läßt sich deshalb auch ohne weiteres schließen, daß den Hg^+ -Verbindungen ebenfalls ein relativ kleines Molekularvolumen zukommt.

β) Kristallverbindungen zweiwertiger Kationen

Die Berücksichtigung des Kationenbaues heteropolarer Verbindungen läßt sofort weitgehende Analogie zwischen den Verwandtschaftsverhältnissen der Salze ein- und zweiwertiger Metalle vermuten. Es kommen nach den Erörterungen von Seite 480 bis 483 hauptsächlich folgende zweiwertige Kationen in Frage:

1. Aus der Hauptreihe:

Be^{++} (2), Mg^{++} (10), Ca^{++} (18), Sr^{++} (36), Ba^{++} (54), Ra^{++} (86).

2. Aus der ersten Nebenreihe:

Zn^{++} (28), Cd^{++} (46), Hg^{++} (78).

3. Aus der zweiten Nebenreihe:

Ge^{++} (30), Sn^{++} (48), Pb^{++} (80).

4. Aus den Komplettierungsgruppen:

Ti^{++} (20) . . . Mn^{++} (23), Fe^{++} (24), Co^{++} (25), Ni^{++} (26), Cu^{++} (27), ferner die Elemente der Palladium- und Iridiumtriaden.

Der Bau der Elektronenschalen, der unter 1, 2, 3 aufgezählten Kationen entspricht weitgehend dem der entsprechenden einwertigen, einfach positiv geladenen Elemente. Es müssen daher in bezug auf Molekularvolumen und Molekularrefraktion ähnliche Beziehungen wie dort erwartet werden. Indessen ist doch ein Unterschied vorhanden. Die zweifach positive Überschußladung der Kerne wird allgemein kleinere Ionenvolumen (größere Festigkeit, geringere Deformierbarkeit) und Gitterabstände zur Folge haben und somit auch die Unterschiede zwischen Salzen der Haupt- und Nebenreihen etwas verringern. Von den Salzen des zweiwertigen Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer ist zu erwarten, daß sie sich an die Verhältnisse der Zinkverbindungen anschließen. Die

Erfahrung bestätigt im allgemeinen diese Schlußfolgerungen. Wiederum läßt sich ein qualitativ (und bis zu einem gewissen Grade quantitativ) weitgehend gültiges Schema der Veränderungen von Molekularvolumen und Molekularrefractionen isomorpher Salze mit Kationenersatz aufstellen, das in Fig. 502 gezeichnet ist. Daraus lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

Einfache Berylliumverbindungen sind kaum je isomorph mit den entsprechenden Verbindungen anderer zweiwertiger Elemente, nur das Berylliummetall kristallisiert ähnlich dem Magnesiummetall. Die eigentümliche Stellung, die schon das Li^+ mit seinem einfachen Außenbau (2 Elektronen) gegenüber Na^+ , K^+ usw. (mit 8 äußeren Elektronen) eingenommen hat, ist eher verstärkt worden. Die übrigen, in Fig. 502

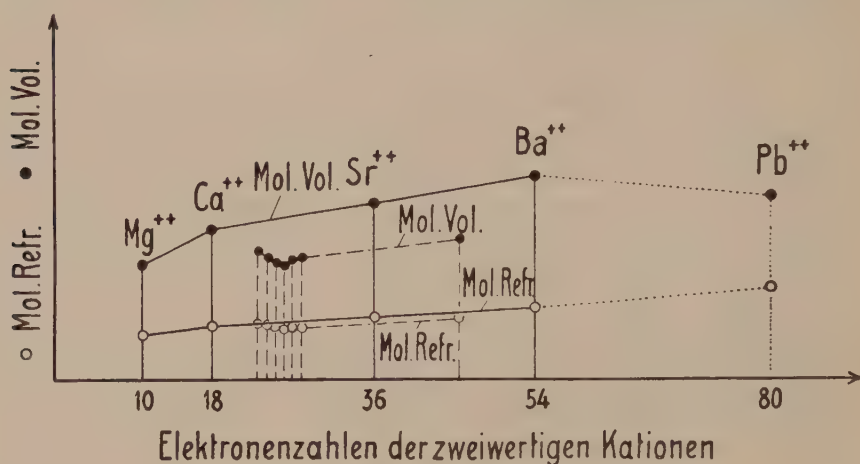


Fig. 502. Molekularvolumen und Molekularrefraction isomorpher Salze ändern sich gesetzmäßig mit der Elektronenzahl der Kationen.

aufgeführten Verbindungen zweiwertiger Metalle zerfallen in bezug auf die Molekularvolumengröße und somit auch die engere Verwandtschaft in zwei Gruppen.

I. Die Gruppe des Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd.

II. Die Gruppe des Sr, Ba, Pb.

Eine Mittelstellung nimmt Ca ein. Das ist tatsächlich das Charakteristikum der hier wahrnehmbaren Isomorphiebeziehungen.

Die Mittelstellung des Kalziums kommt in verschiedener Weise zum Ausdruck.

a) Wenn die Kalziumverbindung mit den Verbindungen von Sr, Ba, Pb isomorph ist, weicht sie meist erheblicher von diesen ab als diese unter sich. Das kann soweit gehen, daß, wie bei den rhombischen Sulfaten (Anhydrit $[\text{SO}_4]\text{Ca}$, Cölestin $[\text{SO}_4]\text{Sr}$, Baryt $[\text{SO}_4]\text{Ba}$, Anglesit $[\text{SO}_4]\text{Pb}$) von einer eigentlichen Isomorphie des ersten mit den drei letzten Gliedern nicht mehr gesprochen werden kann.

b) Die Kalziumverbindung kann in zwei Modifikationen auftreten, von denen die eine isomorph mit den Verbindungen von Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ist, die

andere mit den Verbindungen von Sr, Ba, Pb. Ein typisches Beispiel dieser Art liefert die Gruppe der Karbonate. Die Karbonate der unter I angeführten Elemente kristallisieren wie der Calcit rhomboedrisch, die Karbonate der unter II angeführten Elemente wie Aragonit rhomboedrisch pseudohexagonal.

c) Gleichgültig, ob die einfachen Ca- und Mg-Verbindungen übereinstimmend kristallisieren oder nicht, bilden sich statt der Mischkristalle gerne zwischen ihnen Doppelsalze aus mit bestimmtem, wenig variablem Verhältnis von Ca:Mg. Diese Doppelsalze kristallisieren dann in der Form des Magnesiumsalzes. Ähnliche Beziehungen findet man zwischen Ca- und Fe-Verbindungen, und es können sich dann in solchen Salzen Mg, Fe, Mn isomorph vertreten, während die Summe von $\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}$ im bestimmten Verhältnis zu Ca steht. Einige mineralogisch wichtige Beispiele seien zur Illustrierung besonders erwähnt.

Dolomit $[\text{CO}_3]_2\text{MgCa}$ kristallisiert ähnlich Calcit $[\text{CO}_3]_2\text{Ca}$ und Magnesit $[\text{CO}_3]\text{Mg}$. Mischkristalle $[\text{CO}_3]_2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Ca}$ sind gleichfalls bekannt. Diopsid $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]\text{CaMg}$ kristallisiert monoklin wie Klinkenstatit $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]\text{Mg}_2$, währenddem das reine Kalziummetasilikat $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]\text{Ca}_2$ als Wollastonit oder Pseudowollastonit, trotz gleichfalls monokliner Kristallisation, abweichende morphologische Eigenschaften aufweist. Hier bildet übrigens Diopsid mit Klinkenstatit eine kontinuierliche Serie von Mischkristallen, die Enstatitangite, in denen auch ein Teil des Mg durch Fe ersetzt sein kann. Dem Diopsid selbst entspricht der isomorphe Hedenbergit $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]\text{CaFe}$. In der Hornblendeform kristallisiert $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]_2\text{CaMg}_3$, der Grammatit, der zu Aktinolith oder Strahlstein $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]_2\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})_3$ überleitet. Das in mehreren Modifikationen herstellbare Kalziumorthosilikat scheint keine nähere Verwandtschaft mit den kontinuierlich mischbaren Orthosilikaten von Mg und Fe (den Olivinen mit den Endgliedern Forsterit und Fayalit) aufzuweisen. Es kristallisiert jedoch $[\text{SiO}_4]\text{MgCa}$, der Monticellit, in einer den Olivinen sehr enge verwandten Form.

Auf einen bei derartigen Doppelsalzbildungen möglichen Umstand ist noch hinzuweisen. Die Struktur der rhomboedrischen Karbonate ist durch röntgenometrische Untersuchungen bekannt geworden. Ein in bezug auf die gewöhnliche Aufstellung (Spaltrhomboeder = $\langle 10\bar{1}1 \rangle$) als $\langle 40\bar{4}1 \rangle$ zu bezeichnendes Rhomboeder ist Elementarparallelepiped. Fig. 503 zeigt darin die Verteilung der Atomschwerpunkte. Wenn nun, wie in Mischkristallen von Mg-, Mn-, Fe-Karbonaten, regellos die Kationen durch andere ersetzt werden, drückt sich dies in der Symmetriewirkung nicht aus. Die Symmetrie bleibt als Ganzes, wie für eine einfache Verbindung, rhomboedrisch holoeidrisch. Das Doppelsalz Dolomit zeichnet sich jedoch aus durch das stöchiometrische Verhältnis von Ca zu $\text{Mg} = 1:1$, und diesem Verhältnis entspricht als einfachste Verteilung ein ganz bestimmter Ersatz des Ca durch Mg, etwa derart, daß die Eckatome des betrachteten Rhomboeders Schwerpunkte von Ca, die Zentren Schwerpunkte von Mg darstellen. Eine nähere Betrachtung der Gesamtstruktur zeigt, daß in diesem Falle die Gesamtsymmetrie des Teilchenhaufens nur als rhomboedrisch-paramorph angesprochen werden darf¹⁾. In der Tat sind (siehe Seite 167) die Ätzfiguren auf den Rhomboedern

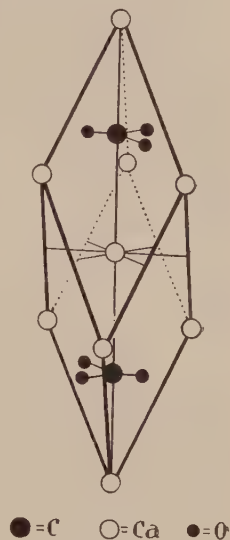


Fig. 503.
Struktur von Calcit.

¹⁾ Im Calcit werden durch Gleitspiegelebenen Eckatome und Zentrumatome ineinander übergeführt. Im Dolomit kann diese Operation, da sie ein Ca-Atom an Stelle eines Mg-Atoms bringt, keine Deckoperation sein. Fehlen aber die Symmetrieebenen, so müssen auch die digonalen Achsen fehlen. Über die Struktur siehe auch Seite 624.

vom Dolomit asymmetrisch und nicht monosymmetrisch wie auf den entsprechenden Flächen des Calcites. Auch in der Formenbildung kommt der rhomboedrisch-paramorphe Symmetriecharakter des Dolomites dann und wann zum Ausdruck. Isomorphe Substanzen brauchen somit nicht der gleichen Symmetrieklasse anzugehören, wenn sie im übrigen morphologisch und strukturell enge verwandt sind.

Über die engeren Beziehungen zweiwertiger Ge-, Sn-, Hg- und Radiumsalze zu den genannten Metallsalzen ist wenig bekannt. Es scheinen unter sich die rhombisch kristallisierenden Doppelsalze $\text{CuCl}_4(\text{N} \cdot 4\text{CH}_3)_2$ und $\text{HgCl}_4(\text{N} \cdot 4\text{CH}_3)_2$, sowie das triklone Pyridinquecksilberbromid mit dem Pyridinkadmiumbromid isomorph zu sein. Hg schließt sich also, wie zu erwarten, in bezug auf das Molekularvolumen mehr der Magnesiumgruppe an. Mit dem gelben Blutlaugensalz $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren die entsprechenden Ru- und Os-Salze übereinstimmend, und mit dem kubisch paramorphen Pyrit FeS_2 ist RuS_2 und PtS_2 isomorph. Das würde voraussehen lassen, daß die Molekularvolumenverhältnisse innerhalb der sogenannten VIII. Reihe des periodischen Systemes nicht sehr stark variieren. Daß das zum Edelgastypus gehörige Ra^{++} mit Ba^{++} in Verbindungen isomorph ist, zeigen die morphologisch ähnlichen monoklinen Kristallarten: $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Schon die Fig. 501/502 bringen zum Ausdruck, daß die Molekularvolumendifferenzen der Sr-, Ca- und der Ba-, Sr-Verbindungen weniger voneinander verschieden sind als die der isosteren R^+ -Salze. Wiederum aber entsprechen die Gitterdimensionierungen der Pb-Salze denen der Sr-Salze. Zu Pb^{++} ist Tl^+ , zu Sr^{++} Rb^+ isoster, so daß die früher vermerkten Gesetzmäßigkeiten sich wiederholen. Ganz deutlich ist zu erkennen, daß zwischen Mn^{++} (23) und Zn^{++} (28) eine neue Elektronenkonfiguration mit anderer Kraftfeldwirkung sich ausbildet, die offenbar in Zn^{++} ihre Ausgestaltung erfährt. Die Seite 481 dargelegten Ansichten über den Atombau erfahren dadurch eine wichtige Bestätigung von kristallographischer Seite. Interessant ist, daß nach den zuverlässigsten Bestimmungen Ni^{++} (26)-Verbindungen innerhalb dieser Gruppe das kleinste Molekularvolumen aufweisen.

Die Molekularrefraktionen nehmen im allgemeinen wieder mit steigender Elektronenzahl der vikariierenden Kationen zu. Doch spiegelt sich wenigstens etwas der Gang der Molekularvolumen im Gang der Refraktionen wieder, indem die nicht zur Hauptreihe gehörigen Metallverbindungen gerade noch merklich unter den Verbindungslinien jener liegen und zum Teil auch mit steigender Elektronenzahl abnehmendes Molekularvolumen aufweisen. Ohne weiteres ist aus der Figur 502 ersichtlich, daß die Lichtbrechung der Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Zn-, Cd-, Pb-Salze im allgemeinen höher sein wird, als die der Ca-, Sr-, Ba- und meist auch der Mg-Salze.

Aus allen diesen Angaben geht somit hervor, daß auch die Verwandtschaftsbeziehungen von Verbindungen mit verschiedenen zweiwertigen Metallen weitgehend von dem Bau der vikariierenden Kationen abhängig sind.

Es seien in vorwiegend tabellarischer Form zur Illustrierung der erwähnten Gesetzmäßigkeiten einige Beispiele isomorpher Reihen oder Gruppen zusammengestellt.

Tabelle 56. Isomorphe Ca-, Sr-, Ba-, Pb-Salze

	Ca++	Sr++—Ca++ Δ Mol. Vol. Δ Mol. Refrakt.	Ba++—Sr++ Δ Mol. Vol. Δ Mol. Refrakt.	Pb++—Ca++ Δ Mol. Vol. Δ Mol. Refrakt.	
[CO ₃] rhomb. pseudohex. Aragonitreihe	34,01 12,12	5,9 1,83	6,0 2,29	7,1 8,17	M V M R
[SO ₄] rhomb. holoeidrisch Cölestinitreihe (Anhydrit, CaSO ₄ , nicht streng iso- morph)	? 46,45 ? 15,61	— 0,07 + 0,80	5,49 2,21	1,67 6,50	M V M R
O kubisch	16,7 —	5,1 —	5,0 —	7,1 —	M V —
S kubisch	25,7 —	6,5 —	7,7 —	5,9 —	M V —
[WO ₄] tetragonal Scheelitreihe	47,5 —	6,8 —	6,6 —	7,3 —	M V —
[PO ₄] H triklin bis rhomb.	46,5 —	5,3 —	4,2 —	7,1 —	M V —

Das ziemlich starke Schwanken der Differenzwerte und ihrer Verhältnisse beruht zweifellos zu einem großen Teil auf ungenauen Dichtebestimmungen. Immerhin ist im ganzen ersichtlich, daß die Differenzen der Molekularvolumen (Sr—Ca), (Ba—Sr) und (Pb—Ca) wenig voneinander verschieden sind. Deutlich fällt der Anhydrit als nicht isomorph aus der Cölestinit-, Baryt-, Anglesitreihe heraus. Die beste Bestimmung ist die der Aragonitreihe. Für sie lauten die Verhältnisse:

	(Sr—Ca)	(Ba—Sr)	(Pb—Ca)
Molekularvolumendifferenzen	1	: 1,02	: 1,2
Molekularrefraktionsdifferenzen	1	: 1,25	: 4,47.

Die genaueren quantitativen Beziehungen und die Abhängigkeit der Verhältnisse von der Natur des Anions werden sich aber erst nach einer vollständigen Revision aller Daten angeben lassen.

Die Beispiele der Tabelle 57 lassen im allgemeinen den in Fig. 502 gezeichneten Gang erkennen. Wo Abweichungen davon vorhanden sind, ist es sehr wohl möglich, daß sie auf ungenauen Bestimmungen beruhen. Auch hier werden zur Nachprüfung der allgemeinen Gültigkeit von Fig. 502 Neubestimmungen nötig sein.

Zur Darstellung der morphotropisch-morphologischen und optischen Erscheinungen sowie der Mischkristallbildungen betrachten wir einige mineralogisch wichtige isomorphe Reihen etwas näher.

Tabelle 57. Isomorphe Mg-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, Zn-, Cd-Salze

	Mg++ (18)	Mn++ (28)		Fe++ (24)		Co++ (25)		Ni++ (26)		Cu++ (27)		Zn++ (28)		Cd++ (46)		Ca++ (18)	
	MV MR	MV MR	MR	MV MR	MR	MV MR	MR	MV MR	MR	MV MR	MR	MV MR	MR	MV MR	MR	MV ¹⁾ MR ¹⁾	
Karbonate, rhomboedrisch holoeidrisch, Calcitreihe	28,49 10,18	31,40 12,67		29,78 12,62	29,01 12,0			?	?	?	?	28,17 8,62		34,8 ?		36,92 12,62	
Salze der H ₂ SiF ₆ -Säure mit 6 H ₂ O	156,0 33,49	164,3 36,54		— —	149,7 (36,98)			146,5 35,20		? 143,9 35,56		150,8 35,50		— —		— —	
Aluminate (Spinellgr.), kubisch-holoedrisch	39,59 15,69	— —		44,62 19,07	— —			— —		— —		40,34 17,24		— —		— —	
Al-Silikate der Formel $\frac{1}{3}[\text{Si O}_4]_{\text{Al}}$, kub. hol. Granatgruppe	134,8 14,91	165,47 16,93		166,37 17,18	— —			— —		— —		— —		— —		150,57 17,10	
rhombische Orthosilikate, $\frac{1}{2}[\text{Si O}_4]_{\text{R}}$, Olivingr.	21,91 8,01	24,6 10,34		23,46 10,62	— —			— —		— —		— —		— —		— —	
Doppelsulfat-Hexahydrate des Rubidiums, mono- klin hol.	207,64 58,06	213,75 61,0		209,27 60,37	206,40 59,96			204,86 59,94		207,72 60,49		207,05 60,09		216,51 62,21		— —	
Doppelsulfat-Hexahydrate des Caesiums, mono- klin-hol.	220,53 63,49	226,55 66,40		222,34 65,35	219,70 65,60			217,44 65,32		220,23 65,76		219,55 65,17		229,37 67,82		— —	
Doppelselenat-Hexahydrate des Ammoniums, monoklin hol.	221,04 66,21	223,35 68,45		222,01 67,89	219,73 66,68			218,13 68,14		222,29 68,78		219,35 67,84		— —		— —	
Doppelselenat-Hexahydrate des Caesiums, mono- klin hol.	232,88 70,75	236,01 73,31		234,90 73,03	232,41 72,95			230,83 72,92		235,47 73,02		232,46 72,55		— —		— —	

¹⁾ Immer auf Äquivalentverhältnisse bezogen.

1. Gruppe der Karbonate

Die an Calcit $[\text{CO}_3]\text{Ca}$ und Aragonit $[\text{CO}_3]\text{Ca}$ sich anschließenden isomorphen Reihen stehen im Verhältnis der Isomorphie zueinander.

Die rhomboedrisch kristallisierenden Karbonate sind alle nach einem Rhomboeder $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ von ca. 102° bis $103\frac{1}{2}^\circ$ vollkommen spaltbar. Sie heißen daher auch Späte (Kalkspat, Zinkspat, Eisenspat, Manganspat, Bitterspat). Mit Ausnahme von Dolomit kristallisieren sie rhomboedrisch holoedrisch. Warum Dolomit nur rhomboedrisch paromorphe Symmetrie aufweist, ist Seite 575 dargetan worden, dort ist auch das im Prinzip für alle diese Karbonate gültige Elementarparallelepiped $\langle 40\bar{4}1 \rangle$ gezeichnet. In optischer Beziehung sind alle Mineralien einachsigt negativ mit starker Doppelbrechung.

Ganz ähnliche Struktur wie Calcit muß, dem morphologischen und physikalischen Verhalten nach, Natronsalpeter $\text{Na}[\text{NO}_3]$ besitzen. Spaltbarkeit, Zwillingsbildung, Achsenverhältnis sind nahezu wie bei den Karbonaten. Auch Natronsalpeter ist optisch negativ mit $\epsilon = 1,3369$, $\omega = 1,5854$. Kristallstrukturell ist diese Ähnlichkeit nicht verwunderlich. Die Gruppe $[\text{NO}_3]$ entspricht der Gruppe $[\text{CO}_3]$, Na nimmt die Stelle von Ca ein. Chemisch aber sind beide Verbindungen durchaus verschieden. Wir sehen somit, daß für die Ähnlichkeiten der Kristallstrukturen weniger die chemische Verwandtschaft als der geometrische Bau der Verbindungen maßgebend ist.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend wird es uns nicht überraschen, daß auch die Verbindungen $[\text{AsS}_3]\text{Ag}_3$ und $[\text{SbS}_3]\text{Ag}_3$ ähnlich struiert sein können. Es sind das die sogenannten Rotgiltigerze. Die Flächenentwicklung ist ähnlich der von Calcit, die Spaltbarkeit gibt wiederum das Einheitsrhomboeder, und daraus berechnet sich ein Achsenverhältnis, das nicht stark von dem des Calcites abweicht. Die Symmetrie ist jedoch die der rhomboedrisch-hemimorphen Klasse. Diese Änderung des Symmetriegrades läßt sich unter Zugrundelegung des Bautypus von Calcit ohne weiteres ableiten. Es muß angenommen werden, daß AsS_3 an Stelle von CO_3 und Ag_3 an Stelle von Ca tritt. Die Gruppe von Ag_3 wird trigyrisch gebaut sein, die Symmetriezentren, die im Calcit in die Schwerpunkte der Ca-Atome fallen, werden durch diese nicht zentrosymmetrische Anordnung vernichtet. (Siehe Fig. 506 b auf Seite 589.)

Derartige strukturelle Verwandtschaften zwischen chemisch ganz verschiedenen Verbindungen werden wohl am besten nicht mehr unter die Rubrik Isomorphie eingereiht. Der von Rinne vorgeschlagene Name Isotypie ist durchaus charakteristisch. Es handelt sich um ähnlichen Bautypus, nicht mehr um chemische Verwandtschaft.

Die Polymorphie des CaCO_3 ist bereits besprochen worden. Mit Aragonit sind wiederum eine Reihe von Karbonaten zweiwertiger Metalle isomorph, aber es sind nicht die gleichen wie bei Calcit. Das einzige Bindeglied beider Gruppen ist CaCO_3 . Die Mineralien sind rhombisch holoedrisch, pseudotrigonal. Der Prismenwinkel weicht wenig von 60° ab, Zwillingsbildungen nach $\langle 110 \rangle$ sind außerordentlich häufig und erhöhen die Pseudohexagonalität der äußeren Erscheinung. Die wichtigsten Flächenformen sind: $\langle 010 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 121 \rangle$, $\langle 021 \rangle$, $\langle 031 \rangle$, $\langle 041 \rangle$, $\langle 021 \rangle$, $\langle 130 \rangle$. (Siehe Fig. 269 auf Seite 208.)

Wenn auch allen Karbonaten die gleiche Spaltbarkeit zukommt, so ist der Grad der Güte doch ein verschiedener. (In der Tabelle bedeutet unterstrichenes Flächensymbol deutliche, nicht unterstrichenes Symbol schlechtere Spaltbarkeit.) Auf die Güte der Spaltbarkeit sind offenbar bereits der absolute Betrag der Belastung der Massenebenen und andere Faktoren von Einfluß, die sich mit der Art des Metallatoms ändern.

Interessant ist, daß die morphologischen Verhältnisse des Kalisalpers ähnlich denen des Aragonites sind, während, wie wir gesehen haben, die des Natronsalpeters denen des Calcites entsprechen. Trotz der chemischen Verschiedenheit geht also die strukturelle Verwandtschaft zwischen $\text{R}^{\text{II}}\text{CO}_3$ und $\text{R}^{\text{I}}\text{NO}_3$ so weit, daß beide Hauptbaupläne sich hier wie dort verwirklicht finden.

Tabelle 58. Calcit-

Calcitreihe			
Rhomboedrisch	$\omega - \varepsilon$ Na-Licht	Achsen- verhältnis $a : c$	Winkel der Polkanten von $\langle 10\bar{1}1 \rangle$
1. $[\text{CO}_3]\text{Ca}$ Calcit	0,172	1 : 0,8543	101° 55'
2. $[\text{CO}_3]\text{Cd}$	— ?	1 : 0,8368	102° 30'
3. $[\text{CO}_3]\text{Zn}$ Smithsonit	0,200 ?	1 : 0,8063	103° 28'
4. $[\text{CO}_3]\text{Fe}$ Siderit	0,242	1 : 0,814	103° 4 $\frac{1}{2}$ '
5. $[\text{CO}_3]\text{Mn}$ Rhodochrosit	0,223	1 : 0,8183	102° 50'
6. $[\text{CO}_3]\text{Mg}$ Magnesit	0,191	1 : 0,8112	103° 21 $\frac{1}{2}$ '
7. $[\text{CO}_3]_2\text{MgCa}$ Dolomit	0,179	1 : 0,8322	102° 53'

Mischkristalle: 1—4—7 = Ankerit
4—6 = Breunerit

1—4—5—6 = Braunspat
4—5 = Oligonspat

2. Gruppe der wasserfreien Sulfate

Morphologisch eng miteinander verwandt sind die Sulfate von Sr, Ba, Pb. Wie in der Karbonatreihe ist hinsichtlich des Molekularvolumens und des Achsenverhältnisses die Bleiverbindung enger mit der Strontiumverbindung verwandt als die Bariumverbindung. Kann man schon in der Aragonitreihe sehen, daß die Ca-Verbindung am stärksten von den übrigen abweicht, so ist diese Eigentümlichkeit hier noch weit offensichtlicher. Anhydrit wird überhaupt kaum eine analoge Struktur wie Cölestin, Baryt, Anglesit aufweisen. Die andersgeartete Spaltbarkeit läßt dies erkennen. Auch die Doppelbrechung ist von anderer Größenordnung.

Tabelle 59. Isomorphe Reihe der Sulfate $\text{R}^{\text{II}}\text{SO}_4$
(rhombisch holodrisch)

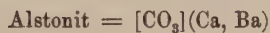
Mineral	Achsenverhältnis	$n_\gamma - n_\alpha$	Spaltbarkeit
$[\text{SO}_4]\text{Ca}$ Anhydrit	0,8932 : 1 : 1,0008	0,042	$\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle$
$[\text{SO}_4]\text{Sr}$ Cölestin	0,7789 : 1 : 1,280	0,009	$\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 010 \rangle$
$[\text{SO}_4]\text{Ba}$ Baryt (Schwerspat)	0,8152 : 1 : 1,3136	0,012	$\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 010 \rangle$
$[\text{SO}_4]\text{Pb}$ Anglesit	0,7852 : 1 : 1,2894	0,017	$\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$

3. Gruppe der Molybdate und Wolframate

Die Molybdate und Wolframate von Ca, Sr, Ba, Pb kristallisieren tetragonal und zwar entweder tetragonal paramorph oder tetartoedrisch (siehe Fig. 296 auf S. 216). In beiden Reihen sind wie bei den Sulfaten und Karbonaten Sr- und Pb-Verbindungen nahe verwandt, während Ca- und Ba-Verbindungen stärker abweichen. Die beiden Reihen sind selbst miteinander isomorph. $[\text{WO}_4]$ und $[\text{MoO}_4]$ sind strukturell von

und Aragonitreihe

Aragonitreihe			
Rhombisch pseudohexagonal Achsenverhältnis	$n_\gamma - n_\alpha$ Na-Licht	Spaltbarkeit	$\angle \frac{(110)}{(\bar{1}\bar{1}0)}$
[CO ₃]Ca Aragonit 0,6224 : 1 : 0,7206	0,155	$\langle 110 \rangle \langle 010 \rangle$	63° 48'
[CO ₃]Sr Strontianit 0,6090 : 1 : 0,7239	0,127	$\langle 110 \rangle \langle 010 \rangle$	62° 41'
[CO ₃]Ba Witherit 0,6032 : 1 : 0,7302	0,148	$\langle 110 \rangle \langle 010 \rangle$	62° 12'
[CO ₃]Pb Cerussit 0,610 : 1 : 0,723	0,272	$\langle 110 \rangle \langle 010 \rangle$	62° 46'



gleicher Bedeutung. Mischkristalle von Wulfenit und Stolzit sind Chillagit genannt worden.

Die Wolframate: [WO₄]Fe (Ferberit), [WO₄]Mn (Hübnerit), sowie die künstlich dargestellten Verbindungen [WO₄]Mg, [WO₄]Ni, [WO₄]Co sind monoklin. Die ersten beiden bilden Mischkristalle, die als meist eisenreiche Glieder unter dem Namen Wolframit ein technisch wichtiges Mineral repräsentieren (Fig. 237 auf Seite 201).

Der normale Wolframit besitzt: $a:b:c = 0,8300:1:0,8678$; $\beta = 90^\circ 38'$

dem Hübnerit kommt zu: $a:b:c = 0,8315:1:0,8651$; $\beta = 90^\circ 22'$.

a- und c-Achsen sind nicht sehr voneinander verschieden. Bei entsprechender Aufstellung ist eine gewisse Ähnlichkeit mit den tetragonalen Salzen unverkennbar. Doch ist bemerkenswert, daß auch hier die Fe-, Mn-, Mg-, Co-, Ni-Salze von den Sr-, Ba-, Pb-Salzen erheblich abweichende Kristallgestalt besitzen. Es entspricht dies den bei den Karbonaten gefundenen Beziehungen. [WO₄]Pb kristallisiert als Raspit auch monoklin.

Tabelle 60. Isomorphe Reihe von Molybdaten und Wolframat

Kristall	Achsen- verhältnis a : c	Kristall	Achsen- verhältnis a : c
[MoO ₄]Ca Powellit	1 : 1,5457	[WO ₄]Ca Scheelit	1 : 1,5356 nach anderen 1 : 1,5268
[MoO ₄]Sr —	1 : 1,5738	[WO ₄]Sr —	1 : 1,5582
[MoO ₄]Ba —	1 : 1,6232	[WO ₄]Ba —	1 : 1,6046
[MoO ₄]Pb Wulfenit	1 : 1,5777	[WO ₄]Pb Stolzit	1 : 1,5606

4. Gruppe der Orthosilikate

Fe_2SiO_4 und Mg_2SiO_4 , vielleicht auch Mn_2SiO_4 bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Es sind das die sogenannten Olivine. Aus der Tabelle 62 ist ersichtlich, daß die Brechungsindizes mit steigendem Fe-Gehalt kontinuierlich zunehmen. Diese morphotropische Wirkung von Fe gegenüber Mg ist eine in Silikaten ziemlich konstante Erscheinung. In den meisten Fällen nimmt auch beim Ersatz von Mg durch Fe wie bei den Olivinen die Doppelbrechung zu. Die Veränderung der Brechungsindizes hat eine Veränderung der Größe des Achsenwinkels zur Folge; während die Fe-armen Glieder der Mischkristallreihe optisch positiv sind, zeigen alle übrigen optisch negativen Charakter.

Den manganhaltigen Kristallen Röpperit ist auch das Zn_2SiO_4 -Molekül beigemischt. Das stellt die Beziehung zu einer zweiten isomorphen Reihe von Orthosilikaten her, in der ebenfalls Zn- und Mn-haltige Mischkristalle (Troostit) auftreten.

Kristallisieren die Mineralien der Olivinreihe rhombisch holoeidrisch mit den vorwiegenden Flächenformen $\langle 110 \rangle$, $\langle 120 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 021 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ (siehe Fig. 255 auf Seite 207), so kommt den Mineralien der Phenakitreihe rhomboedrisch paramorphe Symmetrie zu. Neben $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ treten nicht selten Rhomboeder dritter Stellung auf, z. B. $\langle \bar{1} \cdot 14 \cdot \bar{1}3 \cdot 6 \rangle$ (siehe Fig. 317 auf Seite 229).

Der Trimerit ist allerdings nur triklin pseudorhomboedrisch. Interessant ist die nahe Verwandtschaft des Dioptases mit den einfachen Orthosilikaten. In beiden isomorphen Reihen geht die strukturelle Verwandtschaft mit der chemischen Hand in Hand. Es handelt sich um Orthosilikate, die wohl auch molekular gleichen, bis jetzt noch unbekannten Polymerisationsgrad aufweisen.

Tabelle 61. Isodimorphe Reihen der einfachen Orthosilikate

Rhombisch holoeidrisch	Achsenverhältnis a : b : c	Rhomboedrisch paramorph	Achsen- verhältnis a : c
Fayalit $[\text{SiO}_4]\text{Fe}_2$	0,4584 : 1 : 0,5793	Phenakit $[\text{SiO}_4]\text{Be}_2$	1 : 0,6611
Forsterit $[\text{SiO}_4]\text{Mg}_2$	0,4648 : 1 : 0,5857	Willemit $[\text{SiO}_4]\text{Zn}_2$	1 : 0,6775
Tephroit $[\text{SiO}_4]\text{Mn}_2$	0,4600 : 1 : 0,5939	Trimerit $[\text{SiO}_4]\text{MnBe}$	1 : 0,7233
Monticellit $[\text{SiO}_4]\text{Ca}_{\text{Mg}}$	0,4337 : 1 : 0,5758	Mischkristalle:	
Glaukochroit $[\text{SiO}_4]\text{Ca}_{\text{Mn}}$	0,440 : 1 : 0,566	$[\text{SiO}_4](\text{Zn}, \text{Mn})_2$ Troostite	um 1 : 0,674
Mischkristalle:		Verwandt:	
$[\text{SiO}_4](\text{Fe}, \text{Mg})_2$ Olivine		Dioptas $[\text{SiO}_4]\text{CuH}_3$	1 : 0,5342
$[\text{SiO}_4](\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg})_2$ Röpperite		$[\text{SiO}_4]_{\text{H}_7}^{\text{Mn}_4, \text{MnCl}}$ Friedelit	1 : 0,5624
$[\text{SiO}_4](\text{Mn}, \text{Fe})_2$ Knebelite		eisenhaltiger Friedelit = Pyrosomalith	1 : 0,5308

Tabelle 62. Optische Verhältnisse der Olivine (nach H. Backlund)

	Mol.-%		n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	opt. Charakter	$2V_\alpha$
	Mg_2SiO_4	$(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$						
Forsterit	100	0	1,6361	1,6519	1,6698	0,0337	+	ca. 94°
Olivine	92,6	7,4	1,6507	1,6669	1,6856	0,0349	+	ca. 92°
	87,5	12,5	1,6562	1,6726	1,6921	0,0359	—	ca. 89°
	80,2	19,8	1,6694	1,6878	1,7067	0,0373	—	ca. 87°
	66,1	33,9	—	1,7276	1,7426	—	—	ca. 80°
Fayalit	1,6	98,4	1,8236	1,8642	1,8736	0,0500	—	um 50°

5. Gruppe der einfachen Augite

Wie die Änderung der optischen Verhältnisse in Mischkristallen in Diagrammen dargestellt werden kann, die dann ihrerseits gestatten den Chemismus eines Mischkristalles auf optischem Weg zu eruieren, sei am Beispiel einfacher Augite dargetan.

Von den an dreiwertigen Metallen freien Augiten sind die Verhältnisse in den reinen Endgliedern $\text{MgSiO}_3 = [\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{Mg}_2$ und $\text{CaSiO}_3 = [\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{Ca}_2$

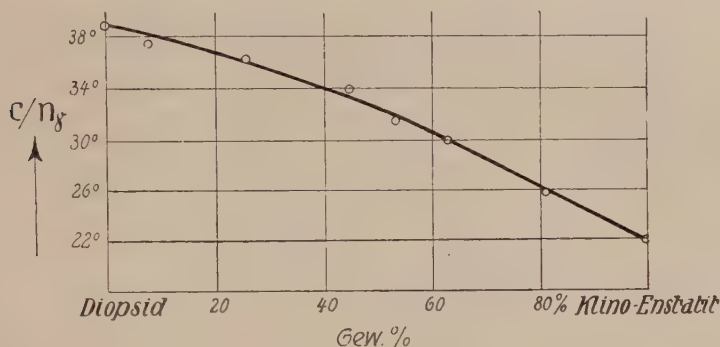


Fig. 504. Änderung der Auslöschungsschiefe c/n_γ auf (010) in der Reihe Diopsid—Klino-Enstatit (Enstatitaugite) (nach Bowen, synthetisch).

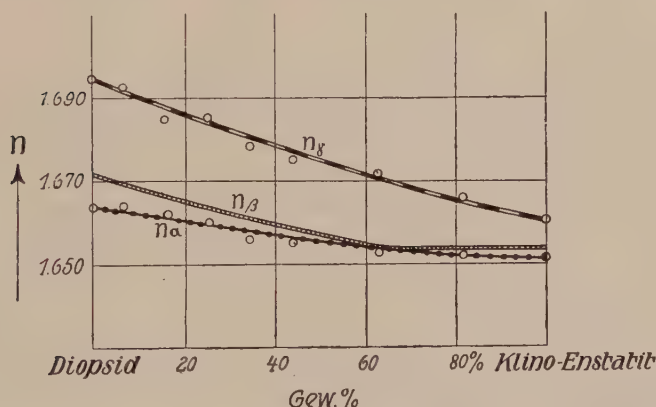


Fig. 505. Änderung der Brechungsindizes in der Mischkristallreihe Diopsid—Klino-Enstatit (nach Bowen, synthetisch).

durch experimentelle Untersuchungen klargelegt worden. Beide Substanzen sind polymorph.

$\text{MgSiO}_3 = [\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{Mg}_2$ wurde in vier Modifikationen: als monokliner Klino-Enstatit (Auslöschungsschiefen auf (010) = 22°), als gewöhnlich rhombischer Enstatit, als monokliner und als rhombischer Amphibol dargestellt. In der Natur ist die Enstatit-Form meist rhombisch, hingegen finden sich sehr MgSiO_3 -reiche Glieder in den monoklinen Enstatitaugiten der Diabase, Lamprophyre und Meteoriten.

Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß das Silikat $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{MgCa}$ (= Diopsid) mit dem monoklinen Silikat $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{Mg}_2$ (Klino-Enstatit) eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet. Liquidus- und Soliduskurve besitzen ganz

in der Nähe von $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{MgCa}$ ein kleines Minimum, im überwiegenden Teil muß der Kern zonarer Kristalle magnesiumreicher als die Hülle sein. Diese Beziehung findet man auch bei den natürlichen Enstatitaugiten, die jedoch gewöhnlich noch etwas Tonerde enthalten.

Die Untersuchungen synthetischer Art von *N. L. Bowen* an der Reihe $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{CaMg}$ (künstlicher Diopsid) $\longrightarrow [\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{Mg}_2$ (künstlicher Klinto-Enstatit) haben die in der Tabelle 63 und den Fig. 504 und 505 zur Darstellung gebrachten Ergebnisse gezeigt.

Tabelle 63. Synthetische Reihe Klinto-Enstatit—Diopsid—enstatit—Enstatitdiopsid—Diopsid. (Nach *Bowen*)

Zusammensetzung Gewichtsprozente		n_α	n_γ	Auslöschungsschiefe n_γ/c auf (010)	$2V$	Ebene der optischen Achsen
Diopsid	Klinto-Enstatit					
100	—	1,664	1,694	38,5°	59°	(010)
—	7,0	—	—	37,5°	—	↓
92	8	1,664	1,692	—	—	
84	16	1,662	1,684	—	—	↓
75	25	1,660	1,684	36°	56°	(010)
65	35	1,655	1,678	—	47°	(010)
56	44	1,655	1,675	34°	40°	(010)
37	63	1,653	1,671	30°	sehr klein	(010)
19	81	1,651	1,665	26°	20°	⊥ (010)
—	100	1,651	1,660	22°	53°	⊥ (010)

Man sieht, wie die Orientierung der Indikatrix und die Größen ihrer Hauptachsen eine Funktion des Chemismus sind, so daß es möglich wird aus optischen Daten auf den Prozentualgehalt an Klinto-Enstatit rückzuschließen. Da sich die Kurven für n_α und n_β schneiden, ändert die optische Achsenebene ihre Lage. Es wird für jedes λ der Achsenwinkel bei einer bestimmten Zusammensetzung Null.

Die rhombischen Silikate $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{Mg}_2$ und $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]\text{Fe}_2$ sind vielleicht ebenfalls in allen Verhältnissen mischbar. Sie bilden die sogenannte Enstatit-Bronzit-Hypersthenreihe (Orthaugite). Es werden die Glieder mit einem gewichtsprozentischen Eisenoxydulgehalt von weniger als 5% Enstatite, diejenigen mit einem Eisenoxydulgehalt von 5—15% Bronzite und die mit einem entsprechenden Gehalt über 15% Hypersthene genannt. Die Gesetzmäßigkeiten innerhalb dieser Reihen sind außerordentlich einfach und übersichtlich.

Ledoux hat folgende topischen Achsen berechnet:

	χ	ψ	ω
MgSiO_3	2,4506	2,3763	1,4002
FeSiO_3	2,5281	2,4590	1,4402

Die topischen Achsen vergrößern sich regelmäßig mit zunehmendem Eisengehalt. In optischer Hinsicht nehmen mit zunehmendem Eisengehalt, wie bei den Olivinen, Lichtbrechung und Doppelbrechung zu.

Enstatit gibt beispielsweise

$n_\alpha = 1,665$, $n_\beta = 1,669$, $n_\gamma = 1,674$; $n_\gamma - n_\alpha = 0,009$; $2V_\gamma = 70^\circ (+)$
Hypersthen

$n_\alpha = 1,692$, $n_\beta = 1,702$; $n_\gamma = 1,705$; $n_\gamma - n_\alpha = 0,013$; $2V_\gamma = 130^\circ (-)$
(100) ist optische Achsenebene (siehe S. 388).

Es ändert sich also auch hier der optische Charakter mit zunehmendem Eisengehalt. Einige von *Mrha* zusammengestellte Daten mögen dies für 2V (bezogen auf n_{γ} als Mittellinie) dartun.

Tabelle 64. Optische Verhältnisse der Orthaugite

Mol.-% MgSiO_3	2V γ	optischer Charakter
95,9	69° 42'	+
89,9	83° 34'	+
84	94° 18'	—
75,4	98° 14'	—
62,9	107°	—
47	128° 36'	—

Die Enstatite sind positiv, die Bronzite positiv oder negativ, die Hypersthene negativ.

γ) Kristallverbindungen dreiwertiger Elemente

Die wichtigsten dreiwertig elektropositiv sich betätigenden Elemente sind die folgenden:

1. Aus der Hauptreihe:

B^{+++} (2), Al^{+++} (10).

Ferner Sc^{+++} (18), Y^{+++} (36), La^{+++} (54). Indessen sind nach den auch in der Darstellung des periodischen Systemes auf Seite 481 zum Ausdruck gebrachten *Bohrschen* Vorstellungen in den neutralen Elementen Sc, Y, La schon innere Umgruppierungen der Elektronenverteilung als wahrscheinlich anzunehmen, so daß es etwas unsicher bleibt, ob die zugehörigen Kationen normalen Edelgasbautypus aufweisen.

2. Aus der ersten Nebenreihe:

Ga^{+++} (28), In^{+++} (46), Tl^{+++} (78).

3. Aus der zweiten Nebenreihe:

P^{+++} (12), As^{+++} (30), Sb^{+++} (48), Bi^{+++} (80).

4. Aus Komplettierungsgruppen:

Ti^{+++} (19), V^{+++} (20), Cr^{+++} (21), Mn^{+++} (22), Fe^{+++} (23), Co^{+++} (24), ferner die seltenen Erden von Ce bis Yb und Lu und einige Elemente der Pd- und Pt-Triaden.

Die von *Groth* formulierten generellen Beobachtungstatsachen hinsichtlich der Verwandtschaftsbeziehungen heteropolarer Kristallverbindungen dieser Elemente sind die folgenden. Zwischen Bor- und Aluminiumverbindungen ist selten eine gewisse Analogie, kaum je eine eigentliche Isomorphie vorhanden. Aluminium wird fast stets durch Fe, Mn, Cr und nicht selten auch durch Ti und V isomorph vertreten. Auch Co als dreiwertiges Element ergibt in einigen Fällen mit Al isomorphe Verbindungen, und in die Alaune läßt sich Ga, In, Tl, ja sogar Rh und Ir einführen. Abgesehen von relativ komplizierten Silikaten,

bei denen mit Al und Fe übereinstimmend kristallisierende Ce-Verbindungen bekannt sind, bilden die Salze der seltenen Erden eine isomorphe Gruppe für sich. Unzweifelhaft sind Sc, Y, La unter sich etwas enger verwandt als mit den seltenen Erden von Ce bis Yb. Ausnahmsweise sind auch entsprechend kristallisierende Bi-Salze bekannt. Im allgemeinen jedoch bieten dreiwertiges As, Sb und Bi nur in Verbindungen unter sich kristall-morphologische Ähnlichkeiten dar.

Hätten wir in den vorangehenden Zeilen statt der Elementensymbole die Elektronenzahlen der Kationen geschrieben, so würde die Analogie mit den Verhältnissen bei Verbindungen mit zweiwertigen Kationen offensichtlich sein. Nur die Gruppe der seltenen Erden tritt als etwas Neues hinzu. Außerdem haben sich die Beziehungen noch etwas in der Richtung verschoben, die bereits beim Übergang von ein- zu zweiwertigen Elementen sichtbar wurde. In der Hauptreihe tritt z. B. jetzt der Unterschied zwischen 10 (Al^{+++}) und den übrigen Kationen vom Edalgastypus scharf hervor.

Folgende Gegenüberstellung ist interessant:

	10	18	36	54	= Elektronenzahlen der Kationen.
Einwertig.	Zwischen Na^+ und K^+	Rb^+	Cs^+		bei hoher Temperatur häufig Mischkristalle, beim Abkühlen Entmischung. Verwandtschaftsbeziehungen oft gut erkenntlich.
Zweiwertig.	„ Mg^{++} „ Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}		selten Isomorphie, es treten schon zwischen Mg und Ca Doppelsalze auf.
Dreiwertig.	„ Al^{+++} „ Sc^{+++}	Y^{+++}	La^{+++}		höchst selten Isomorphie, meist verschiedenartige Verbindungen bildend.

Dafür schließen sich eher noch näher als bei Verbindungen zweiwertiger Elemente an 10 die dreiwertigen Elemente der ersten Nebenreihe und der ersten Komplettierungsgruppe an.

Zur Darstellung der quantitativen Änderungen der Molekularvolumen und Molekularrefractionen beim Ersatz der dreiwertigen Elemente in gleich kristallisierenden Verbindungen reichen die vorhandenen Daten noch weniger aus als in den zwei vorher betrachteten Gruppen. Immerhin lassen sich Gesetzmäßigkeiten, die indessen der weiteren Nachkontrolle bedürfen, heute schon vermuten, wie die Beispiele von Tabelle 65 zeigen.

Bei den Alaunen ist in bezug auf Molekularvolumenzunahme folgende Reihenfolge bemerkbar:

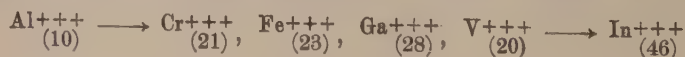


Tabelle 65. Isomorphe Reihen dreiwertiger Elemente

	Al+++ (10) $\frac{1}{2}$ MV $\frac{1}{2}$ MR	Cr+++ (21) $\frac{1}{2}$ MV $\frac{1}{2}$ MR	Fe+++ (23) $\frac{1}{2}$ MV $\frac{1}{2}$ MR
$R_2^{III}O_3$ Oxyde, rhomboedrisch holoeidrisch	12,17 5,27	15,35 —	15,35 11,07 für Li
$[SiO_4]_3^{R_2^{III}}_{R_3^{II}}$ Granate, kubisch holoeidrisch	63,95 25,65	— —	67,9 31,46
$[R_2^{III}O_4]Mg$ $[R_3^{III}O_4]Fe$ } Spinelle, kubisch holoeidrisch	19,79 + 0,84	— —	? 19,608 ? 11,93 Li
	22,31 9,53	24,87 13,67	— —

Die Molekularrefraktionen steigen mehr mit den Elektronenzahlen an. In den rhombisch kristallisierenden Salzen $R^{III}(NH_4)_2Cl_6 \cdot H_2O$ ist das Molekularvolumen des Indiumsalzes gleichfalls erheblich höher als das des Eisensalzes, und in anderen Doppelchloriden vergrößert Ersatz des Indiums durch dreiwertiges Thallium das Molekularvolumen. Dreiwertige isomorphe Co-, In-, Fe-Verbindungen zeigen voneinander nur geringe Abweichungen in der Gitterdimensionierung. Die Molekularvolumen und Molekularrefraktionen isomorpher Salze der seltenen Erden liegen in der Nähe der Größen für gleichstruierte Y- und La-Salze. Ersatz von dreiwertigem As durch Sb und Bi vergrößert Molekularvolumen und Molekularrefraktion.

Folgende zwei Beispiele lassen einige Spezialerscheinungen erkennen.

1. Isomorphe Reihe des Korundes

Habitusbilder siehe Fig. 319 bis 322 auf Seite 230.

Tabelle 66. Isomorphe Reihe des Korundes

Rhomboedrisch holoeidrisch oder paramorph	a : c	Spez. Gewicht	Molekular- gewicht	Molekular- volumen
Al_2O_3 Korund	1 : 1,3652 bezw. 1 : 1,363	3,99—4,0	102,1	25,6
Cr_2O_3 —	1 : 1,3770	5,215	152	29,2
Fe_2O_3 Hämatit	1 : 1,3655	5,1—5,2	159,7	30,7—31,3
Ti_2O_3 —	1 : 1,316	4,60?	144	?
$FeTiO_3$ Ilmenit	1 : 1,385	4,42	151,9	34,37
$MnTiO_3$ Pyrophanit . . .	1 : 1,369	4,54	151	33,3

Sehr nahe verwandt sind Al_2O_3 , Cr_2O_3 und Fe_2O_3 . Sie kristallisieren rhomboedrisch holoeidrisch (ditrigonal skalenoedrisch). Die Baugruppe der Kristalle hat die allgemeine Gestalt der Fig. 506a. Die Verbindungslinie $R^{III}-R^{III}$ ist parallel der trigonalen Achse. In Ilmenit ist ein Fe-Atom des Hämatites durch Ti ersetzt. Da der Schwerpunkt von R_2 mit dem Schwerpunkt von O_3 zusammenfällt, werden die Ent-

Tabelle 67. Abhängigkeit der Kristallgestalt von der Konzentration in Mischkristallen von Fe_2O_3 und FeTiO_3

Bestimmte spezifische Gewichte	4,9—5,3	5,041	4,910	4,852	4,614	4,3—4,9
Berechnete spezifische Gewichte	5,10	5,05	4,91	4,64	4,61	4,42
Mol.-% Ti bezogen auf Ti + Fe = 100 . .	0,0	3,50	14,0	33,84	35,97	50,00
Atomistische Zus. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ti} \\ \text{Fe} \\ \text{O} \end{array} \right.$	0,0	0,07	0,28	0,68	0,72	1
	2,0	1,93	1,72	1,32	1,28	1
	3,0	3,00	3,00	3,00	3,00	3
Mol.-Gewicht	159,68	159,14	157,51	154,42	154,11	151,94
Mol.-Volumen	31,31	31,51	32,08	33,28	33,43	34,37
Achsenverhältnis . .	1 : 1,3654	1 : 1,3680	1 : 1,3716	1 : 1,3772	1 : 1,379	1 : 1,385
χ für 25°	3,280	3,285	3,302	3,338	3,342	3,368
ω für 25°	4,479	4,495	4,529	4,597	4,608	4,665
$\Delta\chi$	+ 0,005	+ 0,017	+ 0,036	+ 0,004	+ 0,026	
$\Delta\omega$	+ 0,016	+ 0,034	+ 0,068	+ 0,011	+ 0,057	
$\Delta\chi$ pro 1% Ti-Zusatz	+ 0,0014	+ 0,0016	+ 0,0018	+ 0,0017	+ 0,0017	
$\Delta\omega$ pro 1% Ti-Zusatz	+ 0,004	+ 0,003	+ 0,003	+ 0,005	+ 0,004	

fernungen von Ti und Fe ungleich. Wie in der Calcitgruppe resultiert daraus eine andere Symmetrie, nämlich die Symmetrie der rhomboedrisch paramorphen Klasse. Das gleiche gilt für Pyrophanit. Zwischen Fe_2O_3 und FeTiO_3 ist eine kontinuierliche Mischkristallreihe vorhanden. Die Änderung von Dichte, Molekularvolumen, topischer Achsenlänge mit der Konzentration geht aus der Tabelle 67 hervor. Das Molekularvolumen ist, wie auch Fig. 507 zeigt, innerhalb der Versuchsfehler eine lineare Funktion der Molekularvolumina der Einzelglieder.

Die Änderung der Länge der topischen Achsen durch Temperaturerhöhung um 1° ist sehr gering, der Größenordnung nach 100-fach kleiner als die Größe der durch 1 Molekularprozent Ti hervorgerufenen Deformation. In dem System von Fe_2O_3 - FeTiO_3 treten vielleicht gerade deshalb auch Entmischungen auf. Unter dem Mikroskop lassen sich dann gesetzmäßige Verwachsungen von Hämatit und Ilmenit feststellen. Man hat derartige Verwachsungen Washingtonite genannt.

Andererseits sind auch Magnetit und Ilmenit häufig innig miteinander verwachsen.

2. Gruppe der Zoisite und Epidote

Ein schönes Beispiel der Veränderung der optischen Eigenschaften beim Ersatz des Al durch Fe stellt die Zoisit-Epidotreihe dar.

Die Zoisite $\left[\text{SiO}_4 \right]_{\text{Al}_2\text{OH}}^{\text{Al}_2}$ mit geringem Fe-Gehalt treten in rhombischer und monokliner Form auf. In den schwach doppelbrechenden rhombischen Zoisiten¹⁾ ist (100) Achsenebene, ein geringer Ersatz von Al durch Fe ändert die Lage der Achsenebene zu (010).

¹⁾ Nach der hier und auf Seite 389 gewählten Aufstellung sind die rhombischen und monoklinen Glieder der Gruppe häufig nach der b-Achse stengelig entwickelt. (Siehe auch Seite 200.)

Die monoklinen (Klino-) Zoisite bilden mit Epidot eine kontinuierliche Mischkristallreihe.



Reiner Eisenepidot $\left[\text{SiO}_4 \right]_3 \frac{\text{Fe}_2}{\text{FeO H}} \frac{\text{Ca}_2}{\text{Ca}_2}$ ist nicht bekannt.

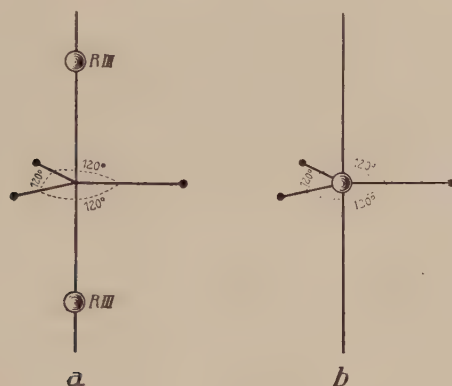


Fig. 506. Baugruppen R_2O_3 und RO_3 .

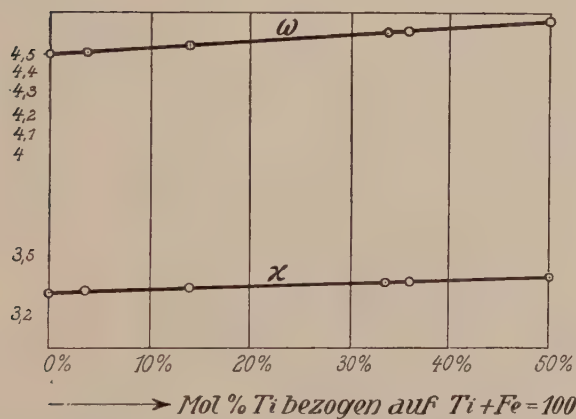


Fig. 507. Änderung der Länge der topischen Achsen in Mischkristallen von Fe_2O_3 und FeTiO_3 .

Die intensive Änderung der optischen Eigenschaften geht aus der Tabelle 68, Seite 590 (nach Goldschlag) und den Figuren 508 und 509 hervor.

Piemontit ist ein Manganepidot; ein Teil des Fe und Al ist durch Mn ersetzt. Thulit ist Mn-haltiger Zoisit. Im Orthit scheint oft teilweise Ca durch Fe ersetzt zu sein, außerdem treten als dreiwertige Elemente seltene Erden auf.

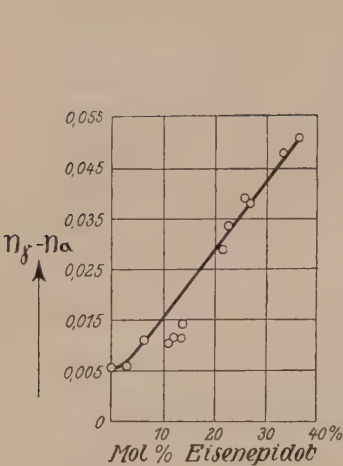


Fig. 508. Änderung der Doppelbrechung in der Reihe Klinozoisit-Pistazit (nach Goldschlag).

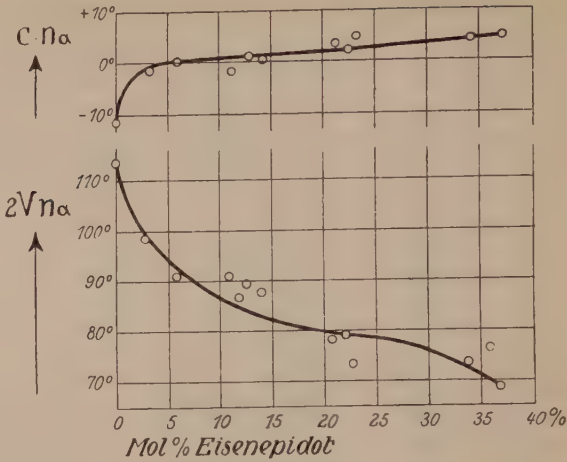


Fig. 509. Änderung von $2V_{n_\alpha}$ und c/n_α auf (100) in der Reihe Klinozoisit-Pistazit (nach Goldschlag).

Tabelle 68. Optisches Verhalten der Reihe Klinozoisit-Epidot-Pistazit

	Mol.-% Eisen-epidot	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	$2V_\alpha$	Optischer Charakter	Auslöschungs-schiefe c/n_α
Klinozoisit	0 %	1,7136	1,7172	1,7188	0,0052	113° 47'	+	— 12° 17'
	3 %	1,7176	1,7195	1,7232	0,0056	98° 20'	+	— 2°
	6 %	1,7238	1,7291	1,7343	0,0105	90° 44'	+	0°
	11 %	1,714	1,716	1,724	0,010	90° 32'	+	? — 2° 9'
Epidot	12 %	1,7095	1,7146	1,7201	0,0106	86° 29'	—	—
	13 %	1,714	1,7196	1,725	0,0110	89° 35'	—	1°
	14 %	1,720	1,7244	1,7344	0,0144	87° 46'	—	0°
	22 %	1,7217	1,7422	1,7500	0,0286	80° 15'	—	2° 5'
	23 %	—	1,7532	—	0,033	73° 39'	—	—
Pistazit	26 %	—	1,7568	—	0,0386	—	—	4° 29'
	27 %	1,7336	1,7593	1,7710	0,0374	—	—	—
	34 %	1,7262	1,7569	1,7737	0,0475	73° 6'	—	4° 28'
	37 %	1,7291	1,7634	1,7796	0,0505	68° 53'	—	4° 53'

δ) Kristallverbindungen vierwertiger Elemente

Auf die eigentümliche Stellung der vierwertigen Elemente C und Si im periodischen System der Elemente ist bereits Seite 482 aufmerksam gemacht worden. Von isomorphen Beziehungen zwischen ihnen in Verbindungen kann nicht die Rede sein. Als Elemente kristallisieren sie ähnlich.

Ti vermag in den Silikaten meist nur geringe Mengen von Si zu vertreten und bildet im übrigen in stöchiometrischen Verhältnissen Titansilikate. TiO_2 als Rutil kristallisiert nicht mit SiO_2 , wohl aber mit SnO_2 (Zinnstein), MnO_2 (Polianit), RuO_2 , sowie ZrSiO_4 und ThSiO_4 übereinstimmend. Indessen sind auch aus dieser tetragonalen Gruppe keine Mischkristalle bekannt. In manchen komplexen Halogensalzen kann jedoch Si durch Ti, Sn, Pd, Pt, Ir, Ru, Os, Pb, ja sogar durch Te, Se und Sb ersetzt werden, ohne Änderung des Bauplanes. Ce und Th bilden nicht selten isomorphe Salze, von Ge sind zu wenig Verbindungen bekannt, um über allgemeine Beziehungen etwas aussagen zu können. Wiederum zeigen die Verbindungen der Palladium-Platingruppen relativ kleines Molekularvolumen. Von Si zu Ti und Sn steigen die Gitterdimensionierungen bei gleicher Struktur an. Hinsichtlich der Molekularrefraktion tritt Ti in Verbindungen durch hohe Werte hervor. Titanverbindungen besitzen meist hohe Lichtbrechung und bei Anisotropie hohe Doppelbrechung und erhebliche Dispersion. Das macht in Verbindungen eine enge Packung und einen ziemlich asymmetrischen Bau des bereits zu einer Komplettierungsgruppe gehörigen Elementes wahrscheinlich. Daß auch Sn- und Zr-Verbindungen relativ hochlichtbrechend sind, ist selbstverständlich.

Im allgemeinen kann man sagen, daß hinsichtlich der Volumverhältnisse in den Verbindungen vierwertiger Elemente ein bereits starker Ausgleich stattgefunden hat. Indessen läßt der Mangel streng heteropolaren Baustiles die individuellen Atomeigenschaften häufig schon so in den Vordergrund treten, daß enge, in Mischkristallbildung sich äußernde Verwandtschaftsverhältnisse zur Seltenheit werden. Man mag daraus ersehen, daß ähnliche Dimensionierung für Mischkristallbildung nicht allein maßgebend ist.

e) Kristallverbindungen elektronegativer Elemente

Eine Anzahl von Elementen kann man im gewissen Sinne als elektropositiv fünfwertig bezeichnen. Sie bilden indessen nicht nach Abgabe von 5 Elektronen für sich Ionen, sondern treten in Komplexen auf, die unter Umständen als Anionen heteropolarer Verbindungen fungieren. Die Bindungen innerhalb dieser Komplexe sind dann von mehr homöopolarem und bis jetzt im einzelnen noch unbekanntem Charakter. P, As, V in Phosphaten, Arsenaten, Vanadaten, Sb, Bi, Nb, Ta in Antimonaten, Wismutaten, Niobaten und Tantalaten, N, Cl, Br, J in Nitraten, Chloraten, Bromaten und Jodaten sind solche Elemente. Durch die Gruppierung ist bereits eine bestimmte engere Verwandtschaft zum Ausdruck gebracht worden. Sie entspricht im allgemeinen eher dem Gang der Größen der Ordnungszahlen als einer auch hier durchführ-

baren Einteilung in Haupt- und Nebenreihen. Im besonderen lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten feststellen.

Die Isomorphie von Phosphaten und sonst gleich zusammengesetzten Arsenaten ist eine so vollkommene, daß daran *Mitscherlich* die Erscheinung entdecken konnte. Ähnlich kristallisierende Vanadate sind von einzelnen Verbindungen bekannt. Die Molekularvolumen- und Molekularrefraktionsverhältnisse scheinen sich, soweit Daten bekannt sind, gesetzmäßig zu ändern.

Einige Beispiele belegen dieses (Tabelle 69).

Tabelle 69. Phosphate und Arsenate

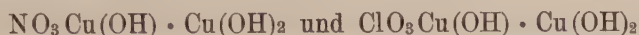
	KH_2 tetrag.	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2$ tetrag.	NaH_2 · H_2O	NaH_2 · $2\text{H}_2\text{O}$ rhomb.	Na_2H · $7\text{H}_2\text{O}$ monokl.	Na_2H · $12\text{H}_2\text{O}$ monokl.	Na_3 · $12\text{H}_2\text{O}$
PO_4							
n	1,4957	1,5093	1,4760	1,4653	1,4454	1,4351	1,4480
$n_\gamma - n_\alpha$	0,0411	0,0454	0,0316	0,0414	0,0114	0,0052	0,0066
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	0,2919	0,2987	0,2819	0,2756	0,2663	0,2610	0,2677
MV	58,2	64,4	67,17	81,5	159,8	234	231
MR	16,99	19,23	18,93	22,46	42,55	61,07	61,84
AsO_4							
n	1,5507	1,5581	1,5508	1,5026	1,4687	1,4487	1,4598
$n_\gamma - n_\alpha$	0,0495	0,0549	0,0225	0,0471	0,0160	0,0060	0,0095
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	0,3189	0,3224	0,3189	0,2954	0,2783	0,2680	0,2738
MV	62,5	68,6	68,14	86,6	165,7	241,1	241,0
MR	19,93	22,12	21,73	25,58	46,11	64,61	65,96

Man erkennt, daß Brechungsindex, Molekularvolumen und Molekularrefraktion beim Ersatz des P durch As (bezw. des PO_4 durch AsO_4) steigen. Meist nimmt auch die Doppelbrechung zu. Die tabellarische Zusammenstellung ist auch deshalb von Interesse, weil sie eine Reihe sonst gleich zusammengesetzter Salze mit verschiedenem H_2O -Gehalt (die Hydrate von $[\text{RO}_4]\text{NaH}_2$) umfaßt. Deutlich ist erkenntlich, daß zunehmender H_2O -Gehalt die Lichtbrechung erniedrigt. Alle H_2O -reichen Salze zeigen infolgedessen relativ geringes Brechungsvermögen. In dem angeführten Beispiel nimmt mit steigendem H_2O -Gehalt in der Serie der monoklin kristallisierenden Salze auch die Doppelbrechung ab. Das rhombische Dihydrat hat jedoch eine relativ hohe Doppelbrechung. Daraus ersehen wir wieder, wie die Doppelbrechung von der besonderen Struktur und ihrer Symmetrie abhängig ist. Vom sauren Dodekahydrat zum normalen steigen wieder n und $n_\gamma - n_\alpha$ an.

Isomorphe Vanadate sind, soweit bekannt, noch etwas höher brechend als Arsenate, auch ihr Molekularvolumen ist größer.

Von Niobaten und Tantalaten, denen Antimonate und Wismutate nur selten zugeordnet werden können, sind Daten für die reinen Verbindungen kaum bekannt. Unter den Mineralien sind Mischkristalle mit Ersatz des Nb durch Ta außerordentlich häufig. Das läßt über die engere Verwandtschaft (auch der Volumenverhältnisse) keinen Zweifel.

Unter sich gleich kristallisieren das kubisch tetartoedrische Natriumchlorat und -bromat, das tetragonale Silberchlorat und -bromat usw. In den Volumverhältnissen sind nicht sehr große Unterschiede vorhanden; das Molekularvolumen steigt etwas von der Cl- zur Br-Verbindung. Die monoklinen Salze:



sind in der Struktur unzweifelhaft miteinander verwandt, und im Molekularvolumen weichen sie wenig voneinander ab. Die Jodate indessen kristallisieren fast durchwegs anders als die Chlorate und Bromate.

O, S, Se, Te können sich bereits als typisch elektronegative Elemente betätigen, die zur Bildung einer Edelgashülle zwei Elektronen aufgenommen haben. Dabei zeigen die Oxyde nur in sehr einfachen Verbindungen eine gewisse strukturelle Analogie mit den Sulfiden. Mit Sulfiden sind jedoch entsprechend zusammengesetzte Selenide und Telluride nicht selten enge verwandt (Mischkristallbildungen).

Währenddem in den Mineralien Auripigment (As_2S_3), Antimonit (Sb_2S_3), Bismutit (Bi_2S_3), Realgar (AsS) und in vielen Sulfosolzen As, Sb und Bi im stöchiometrischen Verhältnis mit S verbunden sind, gibt es Verbindungen, bei denen ein Teil oder die Gesamtheit des S durch As, Sb, seltener Bi ohne größere Änderung der Kristallgestalt ersetzt werden kann¹⁾. So sind FeS_2 und FeAs_2 miteinander isomorph. Allerdings treten auch hier doppelsalzartige Verbindungen FeAsS auf, über die noch zu sprechen sein wird.

Sulfate, Selenate und häufig auch Chromate sind enge verwandt, wie bereits die Besprechung der Alkaliverbindungen und Doppelsalz-Hexahydrate dargetan hat. Es steigt das Molekularvolumen in der Richtung von



und gleichsinnig ist die Änderung der Molekularrefraktion. Andererseits kristallisieren Molybdate und Wolframate oft übereinstimmend. (Siehe Scheelit-Wulfenitgruppe Seite 581.)

Die Betrachtung der Alkalihalogenide hat uns zugleich gezeigt, daß F^- , Cl^- , Br^- , I^- isomorphe Verbindungen liefern können. Wir brauchen nur in diesem Sinne die dort angegebenen Daten zu vergleichen, um sofort zu erkennen, daß Molekularvolumen und Molekularrefraktion mit zunehmender Elektronenzahl gesetzmäßig zunehmen. Bei den Halogeniden sind auch die Verhältnisse der Änderungen dieser Größen, unabhängig vom Kation, nach *Spangenberg's* Untersuchungen nahezu konstant. Isomorphie ist ferner zwischen manchen Perchloraten und Peranganaten vorhanden, die Perjodate kristallisieren jedoch durchwegs anders.

¹⁾ Vielleicht sind auch Meta-Antimonate etwas mit Titanaten, Ortharsenite mit Metasilikaten mischbar.

Alle diese Darlegungen zeigen, daß die Verwandtschaft der chemischen Elemente sich in einer kristallographischen Verwandtschaft ihrer Verbindungen widerspiegelt. Ja noch mehr, dem Ersatz eines Elementes durch ein anderes, verwandtes, entsprechen ganz bestimmte Effekte, die über die Verschiedenartigkeit des Atombaus Auskunft geben. Die erkennbaren großen Gesetzmäßigkeiten zeigen, wenn sie auch unzweifelhaft noch intensiver Nachprüfung bedürfen, daß die Aufgabe, Chemismus, Struktur und physikalische Eigenschaften einer Kristallart miteinander in Beziehung zu setzen, lösbar ist. Heute schon sind wir über eine Reihe von Zusammenhängen orientiert und können voraussagen, in welcher Weise sich gewisse Eigenschaften bei der Substitution eines der Bestandteile durch einen anderen verschieben müssen. Wie wichtig diese Erkenntnis zur physikalischen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Mischkristallen ist, wurde an mehreren Beispielen dargetan. Wegen der praktischen Bedeutung sind besonders die optischen Eigenschaften miteinander verglichen worden. Selbstverständlich müssen ähnliche Beziehungen hinsichtlich anderer physikalischer Phaenomene erkenntlich sein. Die Mischbarkeitsverhältnisse gleich struierter Salze sind in erster Linie von den Volumenverhältnissen abhängig.

Tabelle 70. Die durch die Elemente bedingten Atomabstände¹⁾

	I	II	III	IV	V	VI	VII
2. Gruppe. Kleine Wirkungs- sphären	H Cu Li	Be	B	C Si Ge	N P	O S Se	F
1. Haupt- gruppe. Mittlere, in sich wenig variable Wirkungs- sphären	Na Ag Au	Ru, Rh Os, Ir, Pd Pt Ag Au	Ni, Cu Co, Zn Fe Cr, V Ti In	(Al), Ga Fe, Mn Mo, W Ru, Rh Os, Ir, Pd, Pt Ti Sn, U	As, V Nb Ta Sb	Te	Cl Br
3. Gruppe. Relativ große Wirkungs- sphären	Hg K Rb Cs	Cd Ca Sr Ba Pb	Sc Yt Seltene Erden	Zr Ha, Th	Bi		J

¹⁾ Die Hauptgruppe okkupiert mehr Platz, obschon die Variabilität innerhalb dieser Gruppe eine bedeutend kleinere ist als innerhalb der anderen Gruppen.

Letzteres wird besonders deutlich, wenn wir versuchen über die Volumverhältnisse der Elemente in den einzelnen Verbindungen eine Generalübersicht zu geben. Wir können zu diesem Zwecke nach dem Vorgehen von *Bragg* (siehe Seite 564), ausgehend von metallischen Kristallen, Radien der Wirkungssphären berechnen, von denen wir zwar wissen, daß sie etwas variabel sind, die aber im allgemeinen doch in bestimmter Weise gegeneinander abgestuft erscheinen. Wir sehen dann, daß sich die Elemente in dieser Hinsicht in drei Gruppen einteilen lassen. Eine Hauptgruppe, umfassend eine große Zahl verschiedenwertiger Elemente, ist durch mittlere, sehr ähnliche Radien der Wirkungssphären ausgezeichnet (Radius meist etwa 1,3–1,5 Ångströmeinheiten). Die Kernabstände gegenüber einem gleichen anderen Element sind also wenig variabel und von mittlerer Größe. Für eine zweite Elementengruppe resultieren kleinere Wirkungssphären mit Radien von ungefähr 0,6 bis 1,3 Ångströmeinheiten. Die Differenzen unter sich sind im allgemeinen viel größer als in der Hauptgruppe. Schließlich ist eine dritte Elementengruppe ausgezeichnet durch an sich große Wirkungssphären (Radien meistens von 1,5 bis 2,3 Ångströmeinheiten) und infolgedessen durch größere Abstände von anderen Atomkernen. Die Tabelle 70 gibt über die Verteilung Aufschluß. Wir sehen, wie die Isomorphie und insbesondere die Mischbarkeit selten über die Gruppen hinausgeht. Nochmals wird deutlich, wie die ersten Elemente einer Vertikalkolonne, weil sie ganz andere Gitterabstände bedingen, in Verbindungen mit den andern Elementen der gleichen Valenzeigenschaften im allgemeinen nicht isomorph sind. Besonders enge Verwandtschaftsbeziehungen sind in dieser Tabelle außerdem durch verbindende Klammern gekennzeichnet. So vermag ein eingehendes Studium der Tabelle 70 über den einfachen Atomersatz gleichwertiger Elemente sehr gut Aufschluß zu geben. Im übrigen sind die Elemente nur nach ihren Hauptwertigkeiten in das Schema eingetragen.

c) Die Isomorphie und Mischkristallbildung höherer Ordnung

Die betrachteten Fälle waren in der Hauptsache dadurch ausgezeichnet, daß nur Verbindungen miteinander verglichen wurden, bei denen ein einziges Element durch ein anderes ersetzt war. Die miteinander verwandten Kristallarten gingen durch eine einfache Atomsubstitution auseinander hervor. Nun lassen sich jedoch auch Verwandtschaftsbeziehungen in der Struktur, somit in Morphologie und physikalischem Verhalten, erkennen, wenn in chemischer Beziehung eine geringere Analogie herrscht. Auf einzelne Fälle ist bereits bei der Besprechung von Beispielen aufmerksam gemacht worden.

Keiner weiteren Begründung bedarf, daß durch die Kombination zweier durch Atomsubstitution ausgezeichnete isomorpher Reihen einander isomorphe Glieder entstehen, die durch zweifachen Ersatz voneinander verschieden sind. Es sei an die Gruppe der Alkalihalogenide vom Steinsalztypus erinnert. RbBr und CsCl sind zum Beispiel isomorphe Substanzen.

Mineralogisch wichtige Gruppen dieser Art sind fernerhin:

1. Die Gruppe der Sulfide, Arsenide usw. vom Typus RS_2 . Es handelt sich, da FeS_2 (siehe Seite 526) in zwei Modifikationen auftritt, zugleich um eine isodimorphe Gruppe. (Tabelle 71.)

Tabelle 71. Isodimorphe Gruppe Pyrit-Markasit

Kubisch paramorph oder tetartoedrisch	Spez. Gewicht	Farbe	Rhombisch holodrisch (Achsenverhältnis)	Spez. Gewicht	Farbe
FeS_2 Pyrit (Schwefel- kies)	4,9—5,2	speisgelb	FeS_2 Markasit (Speer- kies) 0,7623:1:1,2167	4,85 bis 4,88	speisgelb
MnS_2 Hauerit	3,45	braun			
CoAs_2 Speiskobalt, Smaltin	6,7—7,3	} zinnweiß bis stahlgrau	CoAs_2 im Safflorit		
NiAs_2 Chloanthit . . .	6,4—6,8		FeAs_2 Löllingit		
PtAs_2 Sperrylith . . .	10,6	stahlgrau	0,6689:1:1,2331	7,0—7,4	silberweiß — stahl- grau
RuS_2 Laurit	6,99	eisen- schwarz			
$(\text{Co,Fe})\text{AsS}$ Glanzkobalt (Kobaltin)	6,0—6,3	rötlich silberweiß	FeAsS Arsenkies (Mis- pickel 0,6773:1:1,1882)	6—6,2	silberweiß — stahl- grau
NiAsS Gersdorffit (Nickelarsenkies) . . .	6,20	silberweiß	$(\text{Fe,Co})\text{AsS}$ Kobalt- arsenkies (Glaukodot-		
NiSbS Ullmannit . . .	6,88	blei- stahlgrau	Danaït)		zinnweiß

Einerseits vikariieren Fe, Mn, Co, Ni, Pt, Ru; anderseits S, As, Sb. Die kubischen Mineralien sind deutlich paramorph oder tetartoedrisch. Neben $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ sind die Flächenformen $\langle 321 \rangle$, $\langle 421 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ nicht selten (siehe Fig. 335—338 auf Seite 236).

Nach Bragg und Ewald ist die Struktur des Pyrites schematisch der von Fig. 510 gleich. Der Schwerpunkt eines S_2 -Komplexes hat gleiche Lage zu den Schwerpunkten von Fe wie Na zu Cl in Steinsalz. Bei 18° ist die Kantenlänge des Elementarwürfels $a = 5,404 \times 10^{-8}$ cm. Zwei Schwefelatomschwerpunkte des Zweierkomplexes sind um $2,10 \times 10^{-8}$ cm voneinander entfernt. Ganz ähnlich ist die Struktur der übrigen isomorphen Glieder. Im Hauerit ist $a = 6,111 \times 10^{-8}$ cm, während die

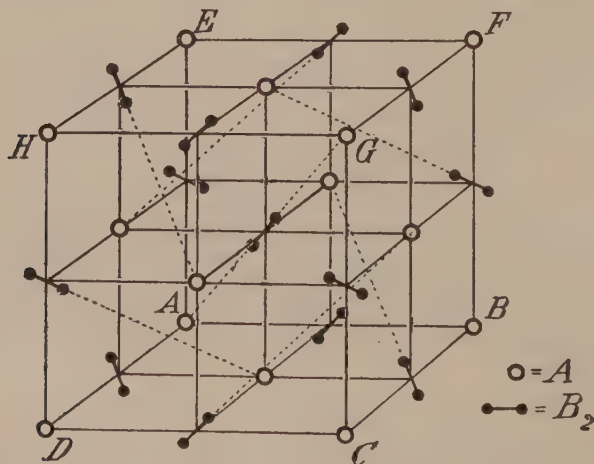


Fig. 510. Atomverteilung im Elementarwürfel des Typus Pyrit (nach Bragg). A = Fe; B = S.

Tabelle 72. Isomorphe Reihe der Spinelle

Bezeichnung, Chemismus		Farbe
I. Tonerdespinelle. Vorwiegend $[\text{Al}_2\text{O}_3]\text{R}$		
Spinellgruppe s. str. vorwiegend $[\text{Al}_2\text{O}_3]\text{Mg}$	Spinelle s. str., weit vorwiegend $[\text{Al}_2\text{O}_3]\text{Mg}$	Farblos, rot, orange, violett, blau, blau-grün
	Ceylonit (Pleonast), mit mehr Fe^{++} und Fe^{+++}	dunkelgrün, braun- schwarz
	Magnesiochromit, mit erheb- lich Fe^{++} und Cr^{+++}	dunkelgelblichbraun bis grünlichbraun
Hercynitgruppe, vor- wiegend $[\text{Al}_2\text{O}_3]\text{Fe}$	Hercynit, weit vorwiegend $[\text{Al}_2\text{O}_3]\text{Fe}$	schwarz
	Picotit, mit erheblich Mg und Cr^{+++}	schwarz, ins Gelbbraune bis Dunkelgrüne
	Chromhercynit, ziemlich viel Cr^{+++}	
Gahnitgruppe $[\text{Al}_2\text{O}_3]\text{Zn}$ in erheb- lichen Mengen	Gahnit, weit vorwiegend $[\text{Al}_2\text{O}_3]\text{Zn}$	dunkelgrün, dunkel- lauchgrün, indigoblau durch Co, blaugrün
	Kreittonit, mit relativ reichlich Mg, Mn^{++} , Fe^{++}	samtschwarz bis grün- lichschwarz
	Dysluit, Zn-reicher Hercynit	gelblichbraun, dunkel
II. Ferrispinelle. Vorwiegend $[\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{R}$		
Magnetitgruppe, vor- wiegend $[\text{Fe}_2\text{O}_3](\text{Fe}, \text{Mg})$	Magnetit, weit vorwiegend $[\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{Fe}$ mit Ti^{+++} = Titan- magnetit	eisenschwarz
	Magnesioferrit, erheblich Mg statt Fe^{++}	schwarz
Franklinitgruppe vorwiegend $[\text{Fe}_2\text{O}_3](\text{Zn}, \text{Mn})$	Franklinit, erheb. $[\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{Zn}$ - Gehalt	eisenschwarz
	Jacobsit, weit vorwiegend $[\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{Mn}$	tiefschwarz
III. Chromspinelle. Vorwiegend $[\text{Cr}_2\text{O}_3]\text{R}$		
Chromitgruppe, vor- wiegend $[\text{Cr}_2\text{O}_3]\text{Fe}$	Chromit, weit vorwiegend $[\text{Cr}_2\text{O}_3]\text{Fe}$	bräunlichschwarz, zu- weilen in dünnen Schichten rötlich bis bräunlich durch- scheinend
	Beresowit, mit Mg^{++} und Al^{+++}	
	Hercynitchromit, mit wesentl. $[\text{Al}_2\text{O}_3]\text{Fe}$	
Picrochromit- gruppe, vorwiegend $[\text{Cr}_2\text{O}_3]\text{Mg}$	Picrochromit, weit vorwiegend $[\text{Cr}_2\text{O}_3]\text{Mg}$	braun bis schwarz, oft gelblichrot in dünnen Schichten
	Chrompicotit, mit Mg^{++} u. Al^{+++}	

Entfernung zweier S-Atomzentren von der in Pyrit ($2,11 \times 10^{-8}$ cm) wenig verschieden ist. Die relativ beträchtliche Differenz in der Größe der Elementarwürfel ist Grund der nur geringen Mischbarkeit von FeS_2 und MnS_2 .

Nicht selten findet man Mineralien, bei denen genau ein S von S_2 durch As oder Sb ersetzt ist. Dabei macht man die Beobachtung, daß die Symmetrie dann derjenigen der tetartoedrischen Klasse entspricht. Besonders deutlich ist dies für Ullmannit (NiSbS). Die Betrachtung der Struktur führt zum Verständnis dieser Erscheinungen. Es ist wohl die Lage des Schwerpunktes des Komplexes — Sb — S — der des Komplexes — S — S — in Pyrit gleich zu setzen. Es haben aber As und S oder Sb und S verschiedene Atomgewichte, so daß das schwerere Atom näher den Kantenmitten gelagert sein muß als das leichtere Atom (Fig. 511). Die Atomgewichtsdifferenz ist zwischen Sb und S am größten. Dann sind die beiden Atome nicht mehr einem gleichwertigen Gitterkomplex zuzuordnen, und eine Betrachtung der Symmetrie des Punkthaufens zeigt nur noch tetartoedrische Gesamtsymmetrie.

Die Dimorphie ist (siehe S. 526) für FeS_2 nachgewiesen worden. In der Markasit-Arsen kiesreihe zeigt jedoch FeS_2 von den übrigen Gliedern die größten Abweichungen im Achsenverhältnis. Alle anderen Mineralien der Reihe sind unter sich näher verwandt. Daß aber auch für FeS_2 nicht erhebliche Strukturverschiedenheiten anzunehmen

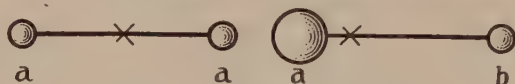


Fig. 511. Gruppe S_2 und SbS .

sind, zeigt die analoge Ausbildung der Kristalle. Gewöhnliche Flächenformen sind $\langle 110 \rangle$, sowie meist parallel a gestreifte Prismen $\langle 0kl \rangle$ (im Arsenkies vorwiegend $\langle 014 \rangle$, in Markasit vorwiegend $\langle 011 \rangle$ und $\langle 013 \rangle$). Außerdem treten auf: $\langle 101 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ (in Markasit oft ebenfalls parallel a gestreift) und $\langle 111 \rangle$. Zwillinge nach $\langle 101 \rangle$ oder $\langle 110 \rangle$ sind häufig (siehe die Fig. 197, 273, 283 auf S. 185 und 209).

Die Tabelle zeigt, daß in beiden Reihen die metallische Farbe ein außerordentlich charakteristisches Kennzeichen darstellt.

2. Die Gruppe der Spinelle, in der zweiwertige und dreiwertige Elemente ersetzbar sind. (Siehe Tabelle 72 auf Seite 597.)

Die Spinelle kristallisieren kubisch holoeidrisch, mit dem Oktaeder als hauptsächlichster Flächenform, daneben $\langle 110 \rangle$, seltener $\langle 100 \rangle$. Die Kristallstrukturen aller Glieder sind einander ähnlich. An und für sich sollte MgAl_2O_4 farblos sein, kleine Beimengungen von FeAl_2O_4 , MgFe_2O_4 oder MnAl_2O_4 oder FeCr_2O_4 usw. bedingen aber grünliche, bläuliche, rötliche Farbentöne. Für sich allein sind die gefärbten Spinelle meist opak mit so großer Absorption des Lichtes, daß sie schwarz erscheinen. Ähnlichen Einfluß isomorpher Beimengungen auf die Mineralfarbe nimmt man häufig wahr.

3. Die Gruppe der Granate. Da es sich um Silikate drei- und zweiwertiger Elemente handelt, ist sie in mancher Beziehung der Spinellgruppe analog. Auch die Granate kristallisieren kubisch holoeidrisch, jedoch mit $\langle 110 \rangle$ und $\langle 211 \rangle$ als wichtigsten Flächenformen.

Allgemeine Formel: $[\text{SiO}_4]_3 \text{R}_2^{\text{III}} \text{R}_3^{\text{II}}$.

Einzelglieder:

Vorwiegend $\text{R}^{\text{III}} = \text{Al}$, Tonerdegranate $\left\{ \begin{array}{l} \text{R}^{\text{II}} = \text{Ca} = \text{Grossular (Hessonit);} \\ \text{R}^{\text{II}} = \text{Fe} = \text{Almandin;} \\ \text{R}^{\text{II}} = \text{Mg} = \text{Pyrop;} \\ \text{R}^{\text{II}} = \text{Mn} = \text{Spessartin z. T.} \end{array} \right.$

Vorwiegend $\text{R}^{\text{III}} = \text{Fe}$; $\text{R}^{\text{II}} = \text{Ca} = \text{Andradit, Melanit, Topazololith, Aplom.}$

Vorwiegend $\text{R}^{\text{III}} = \text{Cr}$; $\text{R}^{\text{II}} = \text{Ca} = \text{Uwarowit.}$

Titanreiche Granate: (Melanit), Schorlomit und Iiwaarit.

Für die reinen Endglieder lassen sich nach *Ford* folgende Werte berechnen (Tabelle 73):

Tabelle 73. Granate

	n	spez. Gew.	Molekulargew.	Mol.-Volumen
Pyrop	1,705	3,510	404,5	115,2
Reiner Grossular	1,735	3,530	451,7	127,9
" Spessartin	1,800	4,180	496,4	118,8
" Almandin	1,830	4,250	499,1	117,4
" Uwarowit	1,870	?	?	?
" Andradit	1,895	3,750	509,3	135,8

Komplette Serien von Mischkristallen müssen zwischen Grossular-Andradit, ferner Pyrop-Almandin, Spessartin-Almandin und Pyrop-Almandin angenommen werden. Die meisten Granate stellen jedoch Mischkristalle von drei oder noch mehr Komponenten dar. Wie ein TiO_2 -Gehalt im Andradit (Melanit) den Brechungsindex erhöht, zeigen folgende zwei Beispiele:

Melanit mit 5,08 % TiO_2 besitzt $n = 1,95$

Iiwaarit-Melanit mit 18,9 % TiO_2 besitzt $n = 2,01$.

Dichte- und Lichtbrechungsbestimmungen leisten somit wichtige Dienste bei der Granatbestimmung.

Daß auch die Schleifhärten von der Zusammensetzung der Mischkristalle abhängig sind, mögen folgende, von *Holmquist* gefundene Daten dartun:

	Härte auf			
	(111)	(110)	(100)	
vorw. Grossular	835	866	1261	wenn Schleifhärte der Quarzbasis = 1000 gesetzt wird
vorw. Almandin	1058	1159	1240	
ternärer Mischkristall	—	1021	1206	

Wenn wir uns nun erinnern, daß in bezug auf die morphologischen Effekte bei ein-, zwei- und dreiwertigen Elementen weitgehende Analogien erkennbar waren, die wir dahin interpretierten, daß in den heteropolaren Verbindungen von den Kationen ähnliche Typen der Elektronenverteilung gebildet werden, so müssen wir erwarten, daß auch zwischen den Strukturen von Verbindungen wie K^+A^- und $\text{K}^{++}\text{A}^{--}$ engere verwandtschaftliche Beziehungen auftreten können. Ja wir können uns Verbindungen denken, die im Sinne von Seite 480 isoster oder homöoster zueinander sind, das heißt deren Kationen und Anionen gleiche Zahlen äußerer Elektronen aufweisen.

Welche Kationen zueinander homöoster sind, hat sich im Verlaufe der Diskussion von Seite 549 bis Seite 595 ergeben.

Von wichtigen Anionen sind etwa folgende isoster zueinander:

Gesamtzahl der Elektronen	10:	O^{--} , F^-
"	18:	S^{--} , Cl^-
"	32:	NO_3^- , CO_3^{--} , CH_3COO^-
"	42:	ClO_3^- , SO_3^{--} , PO_3^{--}
"	50:	ClO_4^- , SO_4^{--} , PO_4^{--}

Tabelle 74b. Isostere Verbindungen

Verbindung	Elektronenzahlen	Kristallsystem und Achsenverhältnis	M.-V.	Verbindung	Elektronenzahl	Kristallsystem und Achsenverhältnis	M.-V.
K[ClO ₄]	18+50	rhombisch a : b : c = 0,7817 : 1 : 1,2792	54,9	Sr[SO ₄]	36+50	rhombisch a : b : c = 0,7790 : 1 : 1,2800	45,9
Rb[ClO ₄]	36+50	" a : b : c = 0,7966 : 1 : 1,2879	61,3	Ba[SO ₄]	54+50	" a : b : c = 0,8152 : 1 : 1,3136	51,9
Cs[ClO ₄]	54+50	" a : b : c = 0,8173 : 1 : 1,2976	69,8	Pb[SO ₄]	80+50	" a : b : c = 0,7852 : 1 : 1,2894	47,4
Tl[ClO ₄]	80+50	" a : b : c = 0,7978 : 1 : 1,2898	62,1	Sr[CrO ₄]	36+58	kristallisiert monoklin	52,2
K[MnO ₄]	18+58	" a : b : c = 0,7972 : 1 : 1,2982	58,5	Ba[CrO ₄]	54+58	rhombisch a : b : c = 0,8231 : 1 : 1,3232	56,3
Rb[MnO ₄]	36+58	" a : b : c = 0,8311 : 1 : 1,3323	63,2				
Cs[MnO ₄]	54+58	" a : b : c = 0,8683 : 1 : 1,3705	70,0				
Na[JO ₄]	10+86	tetragonal a : c = 1 : 1,5900	55,3	Ca[WO ₄]	18+108	tetragonal a : c = 1 : 1,5268	47,5
K[JO ₄]	18+86	" a : c = 1 : 1,5534	63,6	Sr[WO ₄]	36+108	" a : c = 1 : 1,5582	54,3
Rb[JO ₄]	36+86	" a : c = 1 : 1,5576	70,5	Ba[WO ₄]	54+108	" a : c = 1 : 1,6046	60,9
Ag[JO ₄]	46+86	" a : c = 1 : 1,6318	?	Pb[WO ₄]	80+108	" a : c = 1 : 1,5606	54,8
K[RuO ₄]	18+77	" a : c = 1 : 1,6340	?	Ca[MoO ₄]	18+76	" a : c = 1 : 1,5513	47,1
				Sr[MoO ₄]	36+76	" a : c = 1 : 1,5738	60
				Ba[MoO ₄]	54+76	" a : c = 1 : 1,6232	64
				Pb[MoO ₄]	80+76	" a : c = 1 : 1,5624	54
Ca[HPO ₄]	18+50	trkl. 0,6467 : 1 : 0,8244 α = 84° 57' β = 90° 17' γ = 94° 22'	46,5	Na[HSO ₄]	10+50	trkl. 0,6460 : 1 : 0,8346 α = 85° 32' β = 89° 17' γ = 87°	49,3
Sr[HPO ₄]	36+50	rhombisch 0,6477 : 1 : 0,8581	51,8	K[HSO ₄]	18+50	rhombisch 0,6448 : 1 : 0,8609	58,7
Ba[HPO ₄]	54+50	" 0,7133 : 1 : 0,8117	56,0	K[HSO ₄]	18+68	" 0,6458 : 1 : 0,8680	69,4
Pb[HPO ₄]	80+50	monokl. 0,7096 : 1 : 0,875 β = 97° 40'	53,6				
Sr[HASO ₄]	36+68	trkl. 0,6466 : 1 : 0,8346 α = 86° 32' β = 90° 46' γ = 92° 4'	56,4				
Pb[HASO ₄]	80+68	monokl. 0,7212 : 1 : 0,8704 β = 95° 37'	57,1				
Ba[HASO ₄]	54+68		70,2				
Mn[SeO ₄]·2H ₂ O		rhombisch 0,8849 : 1 : 0,9959	79,4	Fe[AsO ₄]·2H ₂ O		rhombisch 0,8658 : 1 : 0,9541	70,4
Cd[SeO ₄]·2H ₂ O		" 0,8764 : 1 : 0,9753	80,3				

öfters zweckmäßiger ist, solche Analogien als Isotypie (statt Isomorphie) zu bezeichnen, ist gleichfalls dort vermerkt worden. Zu Mischkristallbildungen wird es im allgemeinen nicht kommen. Jedoch hat neuerdings *Grimm* gezeigt, daß BaSO_4 und KMnO_4 bis zu einem gewissen Prozentsatz im festen Zustand mischbar sind. Ba,S und K,Mn vertreten sich gleichzeitig; denn nur bei gekoppeltem Ersatz werden die Volumverhältnisse einander analog. Und in den Silikaten müssen wir sogar annehmen, daß Moleküle, die sich durch doppelten, gekoppelten Atomersatz voneinander unterscheiden, weitgehend Mischkristalle bilden können. Naturgemäß auch hier nur dann, wenn die Molekularvolumina nicht sehr verschieden sind. Über die gegenseitigen Verhältnisse der Gitterdimensionierung geben nun gerade die obigen tabellarischen Zusammenstellungen Auskunft¹⁾. Sie zeigen, daß zweiwertige Kationen zu kleineren Molekularvolumen Veranlassung geben als isostere einwertige Kationen. Die Wirkungssphären einwertiger Alkaliatome scheinen am größten zu sein, dann folgen die der zweiwertigen Atome, dann die der dreiwertigen und schließlich mit geringem Unterschied die der übrigen Atome. Die Funktion ist eine periodische, wie sich ja aus der Diskussion der bestimmterwertigen Reihen ergeben hat. Versuchen wir auf Grund aller dieser Beobachtungen zweiatomige Gruppen mit ähnlicher Wirkungssphäre zusammenzustellen, derart, daß die Gesamtwertigkeit die gleiche ist, der Molekülrest somit derselbe sein kann, so werden wir u. a. auf folgende Möglichkeiten stoßen:

Gesamtwertigkeit = 4	AlNa oder Fe'''Na statt CaMg
" = 5	SiNa " AlCa
" = 6	SiMg " AlAl.

Unter den natürlich vorkommenden Silikaten gibt es nun in der Tat eine ganze Reihe, die Mischkristalle von Molekülen sind, bei denen derartige Substitutionen auftreten.

Einige Beispiele sollen dies belegen:

1. Eine der wichtigsten Mineralgruppen ist die Gruppe der Feldspäte. Sie umfaßt in stöchiometrisch einfachster Schreibweise folgende Glieder:

$[\text{SiO}_4\text{SiO}_2\text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$	monoklin als Orthoklas (bezw. Adular, Sanidin s. Seite 199; wenn natronhaltig = Natron- orthoklase, Natronsanidine)
$[\text{SiO}_4\text{SiO}_2\text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$	triklin, pseudomonoklin als Mikroklin
$[\text{SiO}_4\text{SiO}_2\text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$	Mischkristalle der Anorthoklase, Natron- mikrokline usw.
$[\text{SiO}_4\text{SiO}_2\text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$	Albit, triklin pseudomonoklin
$[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}} = [\text{SiO}_4\text{SiO}_2\text{AlO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$	Mischkristalle der Plagioklase
	Anorthit, triklin pseudomonoklin

¹⁾ Man vergleiche auch die Tabelle 70 auf Seite 594.

$[\text{SiO}_6\text{SiO}_2]_{\text{Ba}}^{\text{Al}} = [\text{SiO}_4\text{SiO}_3\text{AlO}_2]_{\text{Ba}}^{\text{Al}}$	Celsian, monoklin bildet mit Orthoklas die Hyalophanmischkristalle
$[\text{SiO}_6\text{SiO}_2]_{\text{Sr}}^{\text{Al}} = [\text{SiO}_4\text{SiO}_2\text{AlO}_2]_{\text{Sr}}^{\text{Al}}$	Strontiumanorthit, triklin pseudomonoklin, künstlich hergestellt, bildet mit Anorthit Mischkristalle.

Wie die Tabelle 75 zeigt, ist die strukturelle und die daraus folgende morphologische Ähnlichkeit der Hauptglieder eine unverkennbare.

Tabelle 75. Feldspatgruppe

Einfachste Formel, Mineralname	Achsenverhältnis	α	β	γ	Kristall- system	
Orthoklas $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$	0,6586 : 1 : 0,5558	90°	116° 7'	90°	mkl.	
Celsian $[\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Ba}}^{\text{Al}}$ bezw. $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{AlO}_2]_{\text{Ba}}^{\text{Al}}$	0,657 : 1 : 0,554	90°	115° 35'	90°	mkl.	
Mikroklin $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$	0,65 : 1 : 0,55	94° 40'	116°	um 90°	trkl.	
Anorthoklase $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{SiO}_2]_{(\text{K}, \text{Na})}^{\text{Al}}$	triklin, ähnlich Mikroklin					
Albit $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$	0,6335 : 1 : 0,5577	94° 3'	116° 29'	88° 9'	trkl.	
Oligoklas	} Plagioklase	0,6321 : 1 : 0,5525	93° 4'	116° 23'	90° 5'	trkl.
Andesin		0,6357 : 1 : 0,5521	93° 23'	116° 29'	89° 59'	trkl.
Labradorit		0,6377 : 1 : 0,5547	93° 31'	116° 3'	89° 54'	trkl.
Anorthit $[\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$ bezw. $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{AlO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$		0,6347 : 1 : 0,5501	93° 13'	115° 55'	91° 19'	trkl.

(001) und (010) entsprechen vollkommenen Spaltflächen. Habitusbilder finden sich auf Seite 195 und 199. Über Zwillingsbildungen siehe Seite 195 und 202.

Die Mischkristallbildung zwischen den analog zusammengesetzten Kali- und Natronfeldspäten bedarf keines weiteren Kommentares. Entsprechend wie bei anderen derartigen Verbindungen tritt beim Abkühlen der, bei relativ hoher Temperatur wohl kontinuierlich mischbaren, Glieder oft Entmischung auf, indem sich Albitlamellen ausscheiden. Man nennt von Albitlamellen durchsetzten Kalifeldspat Perthit oder Kryptoperthit. Er mag hie und da auch eine primäre Bildung sein. Antiperthit ist im Gegensatz dazu Oligoklas (oder Plagioklas anderer Zusammensetzung) mit Einschlüssen von Kalifeldspat.

Zwischen Albit und Anorthit besteht, wie aus der Schreibweise $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2\text{AlO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$ für Anorthit besonders deutlich sichtbar wird, die oben genannte zweite Beziehung. Nun bilden die zwei Mineralien eine kontinuierliche Serie von Mischkristallen, so daß angenommen werden muß, daß sich ohne erhebliche Änderungen in den Gitterdimensionen Al und Si und gleichzeitig Ca und Na gegenseitig ersetzen können. Das von Bowen aufgenommene

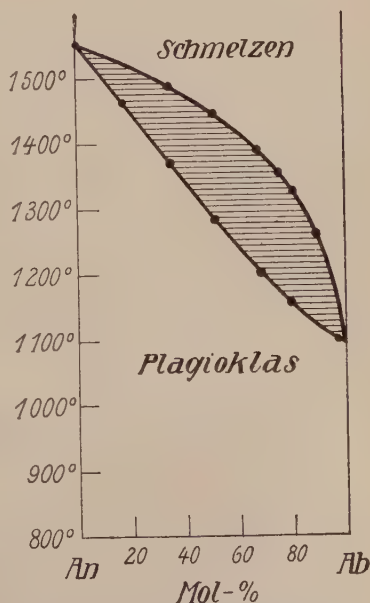


Fig. 512. Schmelzdiagramm der Plagioklase (nach Bowen).

Schmelzdiagramm ist in Fig. 512 wiedergegeben. Es gehört dem Typus ohne Minimum und Maximum an. Der Schmelzpunkt von Anorthit liegt bei 1550° , der von Albit etwas unterhalb 1100° . Liquidus- und Soliduskurve sind durch ein breites Intervall

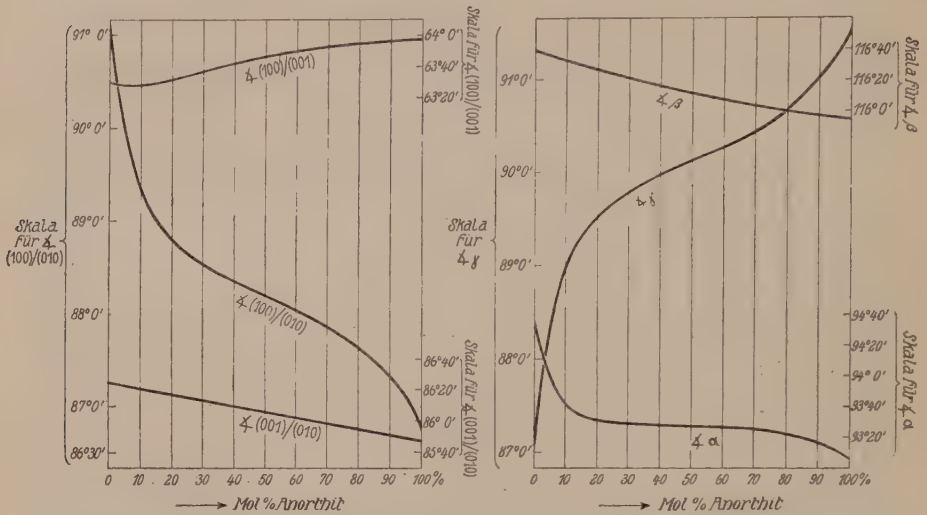


Fig. 513. Änderung der Hauptwinkel in der Plagioklasreihe nach Schmidt.

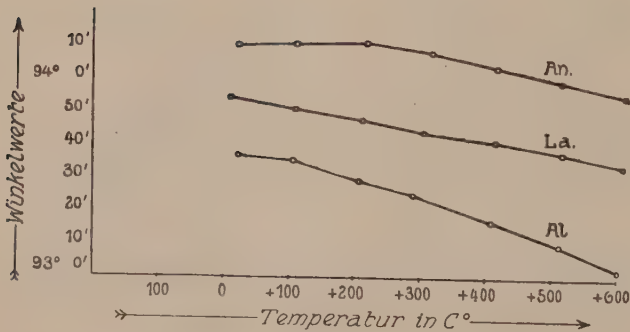


Fig. 514. Änderung des Winkels (010)/(001) mit der Temperatur für drei Glieder der Plagioklasreihe (nach Rinne).

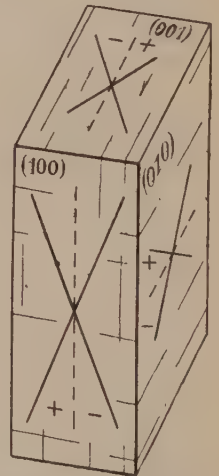


Fig. 515. Bezeichnung des Sinnes der Auslöschungsschiefe auf den drei Pinakoiden von Feldspat.

voneinander getrennt. Der mit einer Schmelze koexistierende Mischkristall besitzt somit von ihr stark abweichende Zusammensetzung. Das begünstigt bei fraktionierter Kristallisation eine deutliche und weitgehende Zonenbildung. In Übereinstimmung mit dem Diagramm ist in Eruptivgesteinen, das heißt bei Bildung aus dem Schmelzflusse, der Kern zonar struierter Mischkristalle anorthitreicher als die Hülle.

Diese Plagioklase genannten Kalk-Natronfeldspäte werden im einzelnen wie folgt bezeichnet:

über 75% Albit, d. h. unter 25% Anorthit ($\text{Ab}-\text{Ab}_3\text{An}_1$) = Oligoklase,
 von 75% Albit bis 50% Albit, d. h. 25% bis 50% Anorthit ($\text{Ab}_3\text{An}_1-\text{Ab}_1\text{An}_1$)
 = Andesine,
 von 50% Albit bis 25% Albit, d. h. 50% bis 75% Anorthit ($\text{Ab}_1\text{An}_1-\text{Ab}_1\text{An}_3$)
 = Labradorite,
 unter 25% Albit, d. h. 75% bis 100% Anorthit ($\text{Ab}_1\text{An}_3-\text{An}$) = Bytownite bis
 Anorthite.

Übrigens eignet sich die gut untersuchte Plagioklasreihe vorzüglich zur Demonstration der Abhängigkeit morphologischer und physikalischer Eigenschaften von der Zusammensetzung des Mischkristalles.

In der Tabelle 75 sind die kristallographischen Konstanten von drei Zwischengliedern angegeben. *Becke*, *Wülfing*, *Schmidt* und andere haben sich eingehend mit diesen Verhältnissen befaßt. Da freigewachsene, von gut reflektierenden Flächen begrenzte Plagioklasmischkristalle nicht sehr häufig sind, weichen die Zahlenangaben zum Teil noch etwas voneinander ab. Es hängt wohl auch von der Art der innerstrukturellen Verteilung der sich ersetzenden Atome ab, welche spezielle Werte sich einstellen, so daß oft ein statistisches Verfahren zur Bestimmung der bei bestimmter Konzentration am häufigsten auftretenden Werte am Platze ist. Nach letzterer Methode fand *Schmidt* folgende Mittelwerte: Tabelle 76. (Die Endwerte sind extrapoliert. Sie sind mit den in der Tabelle gegebenen Werten, die sich auf Einzelmessungen beziehen, nicht ganz identisch).

Graphisch stellen die Diagramme der Fig. 513 die Verhältnisse dar. Der stärksten Änderung ist $\angle \gamma$ unterworfen. Dieser Winkel wächst mit zunehmendem Anorthitgehalt, während $\angle \alpha$ und β in geringeren Beträgen abnehmen. Auch Winkel (100)/(010) ist stark variabel.

Nach den Untersuchungen von *Rinne* (siehe Diagramm Fig. 514) wird mit steigender Temperatur der Spaltwinkel kleiner, doch ist die Art der Abnahme innerhalb kleiner Grenzen von Mischkristall zu Mischkristall wechselnd.

Tabelle 76. Plagioklase

Mol.-% An	α	β	γ	$\angle (001)/(010)$	$\angle (100)/(001)$	$\angle (100)/(010)$
0	94° 31,5'	116° 38,5'	87° 0,7'	86° 26'	63° 29'	91° 5'
10	93° 42'	116° 32'	88° 59,6'	86° 22'	63° 28'	89° 17'
20	93° 31'	116° 26'	89° 32'	86° 18'	63° 33'	88° 47'
30	93° 28'	116° 20'	89° 47'	86° 15'	63° 38'	88° 31'
40	93° 27'	116° 15'	89° 58'	86° 11'	63° 42'	88° 20'
50	93° 27'	116° 10'	90° 6'	86° 7'	63° 46'	88° 11'
60	93° 26'	116° 6'	90° 15'	86° 3'	63° 50'	88° 2'
70	93° 25'	116° 3'	90° 25'	85° 59'	63° 54'	87° 51'
80	93° 22'	115° 59'	90° 41'	85° 56'	63° 55'	87° 36'
90	93° 16'	115° 56'	91° 2'	85° 52'	63° 57'	87° 15'
100	93° 5'	115° 54'	91° 34'	85° 48'	63° 57'	86° 45'

Auch die optischen Eigenschaften (*Fouqué*, *Fedorow*, *Becke* usw.) ändern sich gesetzmäßig mit der Konzentration. Sie stellen (siehe auch Seite 399) charakteristische Merkmale zur Bestimmung der Plagioklaszusammensetzung in Gesteinsdünnschliffen dar. Aus der Tabelle 77 auf Seite 606/607 erkennt man, daß mit steigendem Anorthit-

Tabelle 77. Optisches Verhalten

	Mol.-% Anorthit	n_α	n_β	n_γ	$\angle 2V_\gamma$	optischer Charakter
Albit . . .	nur 0,4	1,52825	1,53245	1,53872	78° 32'	+
	etwas K-haltig					
Albit . . .	0,5	1,52825	1,53233	1,53864	77° 18'	+
Oligoklasalbit	13	1,5341	1,5381	1,5431	85° 5'	+
Oligoklas . .	20	1,5388	1,5428	1,5463	94°	—
Oligoklas . .	25	1,5417	1,5458	1,5490	99°	—
Andesin . .	37	—	—	—	90°	neutral
Labrador . .	52	1,5553	1,5583	1,5632	75°	+
Labrador . .	56	1,5561	1,5589	1,5637	75°	+
Labrador . .	63				82°	+
Bytownit . .	75	1,564	1,569	1,573	94°	—
Anorthit . .	nahe 100	1,57556	1,58348	1,58849	103,5°	—
Orthoklas . .	—	1,5190	1,5237	1,5260	111°	—
Mikroklin . .	—	1,522	1,526	1,529	92°	—

gehalt alle Brechungsindizes zunehmen. Die diesbezüglichen Kurven sind bereits in Figur 419 erläutert worden. Im allgemeinen nimmt in geringem Maße auch die Doppelbrechung zu, doch ist wahrscheinlich, daß sie für Albit größer als für Oligoklas ist und einen Minimalwert bei wenig % Anorthit aufweist. Besonders kennzeichnend sind die Auslöschungsschiefen, die sich stärker ändern, da die Richtungen der Hauptbrechungsindizes und der optischen Achsenebenen sehr variabel sind. Die Auslöschungswinkel zur a-Achse auf (001) und (010) werden je nach dem Drehsinn + oder — genannt (siehe Fig. 515). (Siehe auch die Figuren auf Seite 390.)

Der in der Tabelle 77 angegebene Winkel der optischen Achsen bezieht sich auf n_γ als Mittellinie. Die Auslöschungsschiefen auf (010) und (001) sind gegenüber [100] gemessen.

Auch die Werte der Auslöschungsschiefen auf Schnitten, die genau senkrecht auf einem Hauptbrechungsindex stehen, sind für die Bestimmung wertvoll. Die Fig. 516 zeigen die Kurven der Auslöschungsschiefen für Ebenen senkrecht zu n_α oder n_γ gegen die Spur von (010) oder (001) (Spaltrisse!). Weitere Tabellen, die sich für die *Fedorowsche* Feldspatbestimmung als zweckmäßig erweisen, werden in der „speziellen Mineralogie“ gegeben.

Wenn einzelne Unregelmäßigkeiten gefunden worden sind und die Kurven nicht immer glatt verlaufen, so kann das seine Ursache auch darin haben, daß außerdem oft Orthoklas-moleküle oder Moleküle von der Zusammensetzung der Nepheline beigemischt sind. Das triklin Nephelinmolekül heißt *Carnegieit*, daran (relativ) reiche Plagioklasse werden *Anemousite* genannt.

Die Plagioklasse bilden polysynthetische Zwillinge nach dem Albit- und Periklin-gesetz (siehe Seite 184), aber auch Bavenoer, Manebacher und andere Gesetze sind häufig. Im Albitgesetz ist (010) Zwillingssebene. In Schnitten senkrecht zu (010) zeigen somit die Einzelindividuen der Zwillingsnaht gegenüber symmetrische Auslöschung. Die maximalen Werte derartiger symmetrischer Auslöschungen sind in der letzten Kolonne der obenstehenden Tabelle 77 vermerkt. Auch durch sie ist ein Plagioklas in seiner Zusammensetzung bestimmt.

der Feldspäte nach *Becke* und anderen

Auslöschungsschiefen			Auslöschungsschiefen				Ungefähre maximale Auslöschung in der Zone [010]
auf (001)	auf (010)	auf Fläche ⊥ zu [001]	gegenüber Spur (001) auf Flächen		gegenüber Spur (010) auf Flächen		
			⊥ zu n_γ	⊥ zu n_α	⊥ zu n_γ	⊥ zu n_α	
+ 3,9°	+ 19,9°	- 14,6°	+ 20,8°	+ 77,7°	+ 0,8°	- 16,1°	} um - 16°
+ 3,6°	+ 20,3°	- 14,9°	+ 21,8°	+ 77,6°	+ 2,8°	- 16,5°	
+ 2°	+ 13°	- 8°	+ 13°	+ 86°	- 6°	- 8,5°	↓ um 0°
+ 1°	+ 6°	- 0,5°	+ 7,1°	- 86,8°	- 50,3°	+ 0,6°	
+ 0,7°	+ 3°	+ 7°	+ 1,6°	- 80,2°	+ 2,2°	+ 7,4°	↓ um + 28°
- 1,4°	- 6°	+ 23°	- 6,4°	- 62,8°	- 6,6°	+ 23,5°	
- 6°	- 17,3°	+ 27,7°	- 26,4°	- 55,5°	- 26,6°	+ 25,2°	↓ um + 40°
- 6,9°	- 20,9°	+ 29,5°	- 28,5°	- 55,6°	- 29,2°	+ 24,9°	
- 10°	- 22°	+ 35°	- 37°	- 43,8°	- 33,8°	+ 31,4°	↓ um + 56°
- 18°	- 31°	+ 38°	- 50,1°	- 33,7°	- 39,6°	+ 33,5°	
- 40,1°	- 37,6°	+ 45°	- 66,2°	- 19,1°	- 55,1°	+ 31,2°	
0°	5° 18'						
+ 15° 30'	5° 30'						

Interessant ist, daß der Bariumfeldspat Mischkristalle mit Kalifeldspat, der Strontiumfeldspat solche mit Anorthit und eventuell Albit bildet. Vermutlich spielen neben Verwandtschaftsverhältnissen wiederum die Volumenbeziehungen eine Rolle.

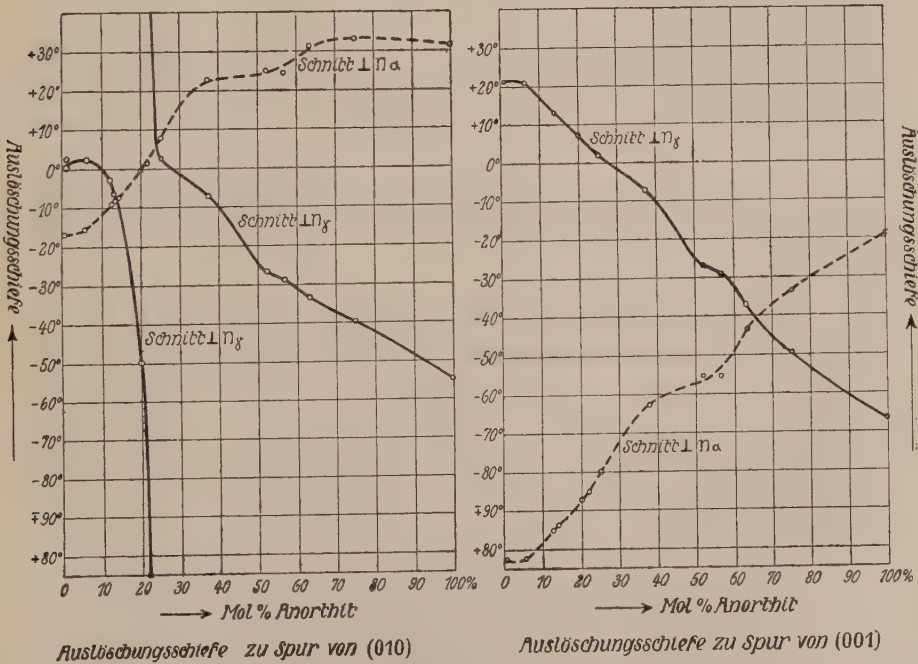
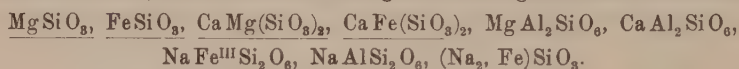


Fig. 516. Auslöschungsschiefen auf Flächen ⊥ n_α oder n_γ bei Plagioklasen (nach *Sokol*).

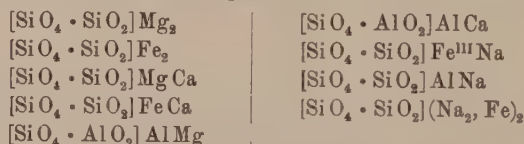
2. Auch Augite und Hornblenden sind häufige gesteinsbildende Mineralien. Ihre Zusammensetzung ist recht variabel, und da nur verhältnismäßig wenig reine Endglieder der isomorphen Reihen vorhanden sind, bereitet die Sonderung in die mischbaren Einzelmoleküle nicht geringe Schwierigkeiten. *Tschermak* betrachtet diese Mineralien im wesentlichen als isomorphe Mischungen folgender Molekelarten, die zunächst für die Augite in einfachsten, stöchiometrisch richtigen Formeln geschrieben werden sollen:



Die unterstrichenen Verbindungen treten ziemlich rein als Mineralien mit den Eigenschaften der Augite oder Hornblenden auf, hypothetisch ist die Existenz der zwei übrigen Verbindungen. Einige dieser Verbindungen scheinen sogenannte Metasilikate $(\text{SiO}_3)\text{R}^{\text{II}}$ zu sein.

Vom Standpunkte der Valenzchemie ist aber die Existenz einer Gruppe SiO_3 unwahrscheinlich, es darf vermutet werden, daß auch in den Augiten und Hornblenden neben SiO_2 -Gruppen die Gruppe SiO_6 oder SiO_4 auftritt. Welche von beiden es ist, hängt von dem Polymerisationsgrad ab, und dieser ist sicherlich für die Augite ein anderer als für die Hornblenden.

Schreiben wir nun beispielsweise, um den einfachsten gleichartigen Polymerisationsgrad anzunehmen, die Verbindungen als:



so zeigt sich, daß in den Mischkristallen im allgemeinen ein rein atomistischer Ersatz angenommen werden darf.

Wir finden hier die auf Seite 602 vermerkten doppelten Atomsstitutionen. Die einfachen Mischkristalle zweiwertiger Elemente sind bereits Seite 575 kurz besprochen worden. Neben ihnen treten also noch tonerdehaltige Augite und Alkaliaugite auf. Ziemlich reines $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Fe}^{\text{III}}}$ wird Aegirin oder Akmit genannt. $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$ ist Jadeit.

Die Augite kristallisieren rhombisch oder monoklin, selten triklin. Der Prismenwinkel $(110) / (1\bar{1}0)$ ist für alle ca. 92° (Normalenwinkel). Diese Form ist zugleich Spaltform. (100) tritt häufig auf. (Schnitt senkrecht zur c-Achse siehe Fig. 371 III auf Seite 314.)

Die Hornblenden kristallisieren ebenfalls rhombisch oder monoklin. Der Spaltwinkel $(110) / (1\bar{1}0)$ ist ungefähr 56° (Normalenwinkel). $\langle 100 \rangle$ ist nicht sehr häufig, pseudotrigonaler Habitus oft unverkennbar (siehe Fig. 371 II). Faserige Ausbildung und grüne Farbe sind weit häufiger als bei den Augiten. Die Augite werden auch Pyroxene, die Hornblenden Amphibole genannt. (Habitusbilder siehe Fig. 221 bis 323 auf Seite 199.)

Die Hornblenden enthalten häufig etwas H_2O , auch findet man in den Silikaten vom $\text{R}^{\text{II}}\text{SiO}_3$ -Typus Ca und (Mg, Fe) meist nicht im Verhältnis 1:1, sondern im Verhältnis 1:3. Alkalihaltige Hornblenden sind z. B. die blaugefärbten Glaukophane und Crossite und der wie Aegirin zusammengesetzte Riebeckit.

3. Noch komplizierter ist die Mischkristallbildung bei den grünen Chloriten. Immerhin scheinen zwei Endglieder einer Reihe bekannt zu sein, das Serpentinmolekül und das von *Tschermak* Amesit genannte Molekül.

Das Serpentinmolekül läßt sich schreiben $[\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{H}_2}^{\text{Mg}_3}\text{H}_2\text{O}$, das Amesitmolekül würde in Analogie dazu geschrieben werden können $[\text{SiO}_6 \cdot \text{AlO}_2]_{\text{H}_2}^{\text{AlMg}_2}\text{H}_2\text{O}$. Wiederum

ersetzen also AlAl die Atome SiMg. Die Mischbarkeit ist demgemäß in dieser Reihe als Atomersatz deutbar. Bezeichnet man mit Sp das Serpentin-, mit At das Amesitmolekül, so ist die Benennung der Einzelglieder etwa die folgende:

Sp ₃ At ₃	bis	SpAt	Pennin
SpAt	"	Sp ₂ At ₃	Klinochlor
Sp ₂ At ₃	"	Sp ₃ At ₇	Prochlorit
Sp ₃ At ₇	"	SpAt ₄	Korundophilit
SpAt ₄	"	At	Amesit.

Überall ist Mg durch Fe^{II}, Al durch Fe^{III} bis zu einem gewissen Grad ersetzbar. Cr tritt im pfirsichblütenroten bis bläulichen Kämmererit an Stelle von Tonerde auf.

Der blättrige Serpentin (Antigorit) ist optisch negativ, der Pennin ist optisch positiv oder negativ, alle übrigen Glieder sind optisch positiv. Die Lichtbrechung ist bei Antigorit am niedrigsten, $n_\beta = 1,570$. Sie steigt mit zunehmendem Gehalt an Amesitsubstanz und ist für Klinochlor etwa $n_\beta = 1,588$. Die Doppelbrechung ist klein. Anomale Interferenzfarben sind häufig.

Durch diese Mischungsverhältnisse läßt sich jedoch die Variabilität in der Zusammensetzung der Chlorite noch nicht völlig erklären. Man kann den so definierten Orthochloriten eine Reihe von Leptochloriten gegenüberstellen, deren Grundsubstanzen nur ungefähr bekannt sind (Chamosit, Delessit, Stilpnomelan usw.).

In allen bis jetzt eingehender untersuchten Fällen handelte es sich um kristallographische Verwandtschaft, beziehungsweise um Mischkristallbildung zwischen Verbindungen gleicher Atomzahl. Atomare Substitutionen führten von der einen zu den verwandten Kristallarten. Die Wichtigkeit der Atomverteilung für den Charakter der Struktur und die resultierende Symmetrie läßt voraussehen, daß bei relativ einfachen Verbindungen dies die Regel sein wird, sofern überhaupt von engerer Verwandtschaft gesprochen werden kann. Allein, da die Atome selber komplexe Gebilde von bestimmter Struktur sind, ist es doch auch möglich, daß ohne erhebliche Änderung der Kristallgestalt an ihre Stelle einfachere Atomkomplexe treten.

Ein wohlbekanntes und bei den Alkalihalogeniden bereits berücksichtigtes Beispiel ist der Komplex $(\text{NH}_4)^+$, der an Stelle eines Alkaliatoms tritt. Die Wirkungssphäre entspricht ungefähr derjenigen des Rb^+ . Die einwertige Atomgruppe $(\text{CN})^-$ weist in einigen Verbindungen ähnlichen Charakter auf wie Cl^- . Gewisse Verbindungen, in denen an Stelle eines Halogenatoms die Nitrosogruppe (NO) getreten ist, zeigen immer noch enge kristallgeometrische Beziehungen zu den Halogenverbindungen selbst. In manchen Mineralien vertritt F die Hydroxylgruppe (OH) oder F₂ ein Sauerstoffatom O, ohne daß Mischkristallbildung nicht mehr möglich wäre. Interessant ist, das in Sulfosalzen Verbindungen von Pb oft sehr ähnlich kristallisieren wie analoge Verbindungen mit Ag₂ oder Cu₂. Übrigens kristallisieren, wenigstens bei höheren

Temperaturen, schon die einfachen Sulfide $\text{PbS} = \text{Bleiglanz}$ und $\text{Ag}_2\text{S} = \text{Silberglanz}$ übereinstimmend kubisch. Indessen besitzen sie bei niedrigerer Temperatur nicht gleiche Struktur, und silberhaltige Bleiglanze befinden sich zumeist im Entmischungszustand. Mit PbS ist dagegen streng isomorph PbTe und PbSe . Cu_2S kommt in zwei Modifikationen vor, von denen die eine kubisch kristallisiert. Vom Standpunkte der Volumbeziehungen aus merkwürdig ist die experimentell konstatierte Tatsache, daß Carnegieit, $[\text{SiO}_4]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$, erhebliche Mengen des Anorthitmoleküls aufnehmen kann. Schreiben wir beide Verbindungen als $[\text{SiO}_4]_2 \text{Na}_2^{\text{Al}_2}$ und $[\text{SiO}_4]_2 \text{Ca}_2^{\text{Al}_2}$, so würde bei der Mischkristallbildung an einen Ersatz des Ca durch zwei Na zu denken sein. Diese Ersatzmöglichkeit findet man sonst nur in sehr komplizierten Silikaten, wie den wasserhaltigen Zeolithen.

Denn das erscheint uns im Hinblick auf die Strukturverhältnisse verständlich, daß die individuellen Eigenschaften eines Atomes um so mehr zurücktreten müssen, je komplexer der Molekelbau ist, der dem Kristall zugrunde liegt. Die Möglichkeit eines sogenannten Massen-isomorphismus tritt dann in Erscheinung. Ganze Moleküle oder Radikale lassen sich durch andersartige substituieren, ohne daß kristallgeometrisch viel geändert wird.

Am Beispiel der isomorphen Reihe des Apatits sei dies demonstriert.

Die Doppelsalze $3 \text{R}_3^{\text{II}} \text{R}_2 \text{O}_8 \cdot 1 \text{R}^{\text{II}} \text{M}$, deren Moleküle vor der Kristallisation wohl den in der Tabelle 78 angegebenen Bau besitzen, sind strukturell sehr nahe miteinander verwandt. Sie kristallisieren hexagonal paramorph und besitzen ähnliche Formenentwicklung. $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\langle 0001 \rangle$ neben $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, $\langle 10\bar{1}2 \rangle$, $\langle 11\bar{2}1 \rangle$, $\langle 13\bar{4}1 \rangle$, $\langle 12\bar{3}1 \rangle$. (Siehe auch die Figuren 307/308 auf Seite 223). Die Spaltbarkeiten nach Prisma und Basis sind durchwegs undeutlich. In diesen bereits komplizierten Verbindungen ver-

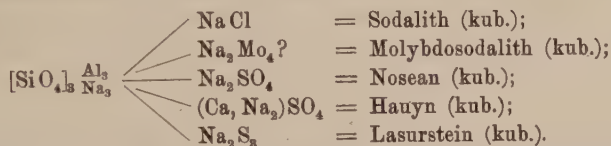
Tabelle 78. Apatitgruppe

Formel	Name	Achsenverhältnis a : 1	Spez. Gewicht
1. $[\text{Ca}\langle(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_{\frac{2}{3}}\rangle]\text{F}_2$	Fluor-Apatit	1 : 0,7346 bis 1 : 0,7313 optisch meist negativ, einzelne Karbonatapatite vielleicht positiv	um 3,2
2. $[\text{Ca}\langle(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_{\frac{2}{3}}\rangle]\text{Cl}_2$	Chlor-Apatit		
3. $[\text{Ca}\langle(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_{\frac{2}{3}}\rangle]\text{CO}_3$ oder SO_4	Karbonat-Sulfat-Apatit		
4. $[\text{Pb}\langle(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_{\frac{2}{3}}\rangle]\text{Cl}_2$	Pyromorphit	1 : 0,7362	7—7,1 7,25 6,88
5. $[\text{Pb}\langle(\text{AsO}_4)_2\text{Pb}_{\frac{2}{3}}\rangle]\text{Cl}_2$	Mimetesit	1 : 0,7224	
6. $[\text{Pb}\langle(\text{VO}_4)_2\text{Pb}_{\frac{2}{3}}\rangle]\text{Cl}_2$	Vanadinit	1 : 0,7122	
7. $[\text{Ca}\langle(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_{\frac{2}{3}}\rangle](\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$	Svabit	um 1 : 0,714	
Mischkristalle:			
1—2—3 oft auch mit $(\text{OH})_2$	Mischapatite (Apatite)		
1—4	Polysphärit		
4—5	Kampylit		
5—7	Hedyphan		
5—6	Endlichit		

halten sich zunächst Pb und Ca völlig isomorph. Phosphat, Arsenat, Vanadat sind strukturell gleichwertig. Weiterhin sehen wir, daß die vom zweiten Teil der Doppelsalzformel herstammenden Reste Cl_2 , F_2 , $(\text{OH})_2$, CO_3 , SO_4 sich ersetzen können. In einfachen Salzen ist keine erkennbare Ähnlichkeit zwischen Chloriden, Hydroxyden, Karbonaten und Sulfaten zu erwarten, da der verschiedene geometrische Bau der einzelnen Gruppen voll zur Geltung kommt. Hier aber, wo diesen Gruppen der große Komplex $\langle \text{R}[(\text{RO}_4)_2 \text{R}_{3,3}] \rangle$ entgegensteht, wird die Einzelwirkung auf die Kristallstruktur belanglos. Genau das gleiche sehen wir in der Gruppe der Hauyn-Sodalith-Noseanminerale und bei den Skapolithen.

Die Gruppe der Hauyn-Sodalithminerale kristallisiert kubisch mit $\langle 211 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ als Hauptformen. Sie besteht aus Doppelsalzen des Nephelinmoleküls $[\text{SiO}_4]_{\text{Na}}^{\text{Al}_3}$ mit einfachen Salzen, vorwiegend im Verhältnis 3:1. Über die Haupttypen der einander isomorphen Silikate orientiert nachfolgende Zusammenstellung:

Mineralien der Sodalith-Noseanreihe:



Eine zweite, ähnlich zusammengesetzte Reihe, in der auch Karbonate an $[\text{SiO}_4]_{\text{Na}_2}^{\text{Al}_3}$ gebunden sind, kristallisiert hexagonal (z. B. Cancrinit), und die einzelnen Glieder sind unter sich isomorph.

Die Skapolithe stellen ähnliche Doppelsalzverbindungen vom Anorthit- und Albitmolekül mit einfach heteropolaren Salzen dar. Sie kristallisieren tetragonal.

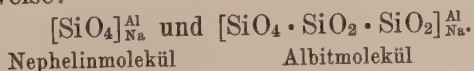
Die genannten Fälle lehren uns folgendes:

Ob ohne wesentliche Änderung der Kristallgestalt gewisse Teile durch andere ersetzt werden können, hängt nicht nur von der Natur dieser Teile ab, sondern auch vom Verband, in dem sie auftreten, besonders von der Rolle, die sie im Gesamtmolekül spielen. Eine umso weiter gehende isomorphe Vertretung findet im allgemeinen statt, je größer der gleichbleibende Teil des Moleküles ist.

Es ist übrigens bemerkenswert, daß fast alle derartig kompliziert zusammengesetzten Doppelsalze relativ hochsymmetrischen Kristallklassen angehören.

Die bei günstigen Volumverhältnissen mit der strukturellen Verwandtschaft verbundene Mischkristallbildung ist für die bis jetzt in Frage gekommenen Systeme am ehesten als Substitutionsvorgang zu bezeichnen, sei es daß Atome oder ganze Atomgruppen im Gitterverband ersetzt werden. Die von *van't Hoff* vorgeschlagene Bezeichnung der Mischkristalle als feste Lösungen scheint dem Wesen dieses bestimmt gerichteten Ersatzes nicht gerecht zu werden. Schon etwas näher kommen wir diesem Begriff in folgenden Fällen:

Es gibt Silikate, die sich im wesentlichen chemisch voneinander nur durch den Kieselsäuregehalt unterscheiden, beispielsweise in einfacher Schreibweise:



Wir sprechen dann von verschiedenen Silifizierungsstufen. Das Radikal $[\text{SiO}_4]$ hat also die Fähigkeit, Moleküle SiO_2 an sich zu lagern. Nephelin und Albit kristallisieren für sich grundverschieden, Nephelin ist hexagonal, Albit triklin¹⁾. Nun zeigen jedoch, verglichen mit der Formel $[\text{SiO}_4]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$, manche Nephelinanalysen deutlich einen Überschuß an SiO_2 , der von Fundort zu Fundort wechselt. Wir müssen somit annehmen, daß $[\text{SiO}_4]$ selbst im Gitterverband die Fähigkeit hat, SiO_2 in kleineren Mengen, die von der Zusammensetzung der Lösung abhängig sind, anzulagern, ohne daß dadurch der Hauptstrukturplan eine Veränderung erleidet. Denn es ist bis jetzt nicht einmal gelungen, wesentliche Änderungen im optischen Verhalten solcher SiO_2 -reicheren Nepheline festzustellen. Die Erscheinung steht nicht vereinzelt da. Eine ganze Anzahl niedrig silifizierter Silikate besitzt ähnliche Eigenschaften. So ist dem farblosen Glimmer $[\text{SiO}_4]_{\text{KH}}^{\text{Al}}$ (Muskowit) oft etwas SiO_2 beigemischt (Phengit). Synthetisch hergestellter Cordierit (Mg-Al-Silikat) scheint gleichfalls variablen SiO_2 -Gehalt aufweisen zu können usw.

Die Erscheinung an sich ist auch nicht auf Silikate beschränkt. FeS kristallisiert als Magnetkies (Pyrrhotin) rhombisch pseudohexagonal, FeS_2 als Pyrit kubisch holodrisch oder als Markasit rhombisch, aber ohne nähere Beziehung zu Magnetkies. Nun weisen auch die natürlichen Magnetkiese meistens einen höheren Schwefelgehalt auf, als der Formel FeS entspricht. Experimentelle Untersuchungen haben dargetan, daß der Überschuß abhängig ist von der Temperatur und dem Partialdruck des Schwefels bei der Bildung des Magnetkieses. Ähnliches gilt für Cu_2S .

Müssen wir in den genannten Fällen annehmen, daß von ganz bestimmten Atomen im Kristallgebäude noch Partialkräfte ausgehen, die unter günstigen Umständen Stoffe mehr oder weniger zu binden vermögen, so sind Fälle denkbar, bei denen nahezu regellos zwischen den in Gittern angeordneten Partikelchen andere beweglich verteilt sind. Die Bezeichnung feste Lösung würde darauf am ehesten passen. Wir können in diesem Fall mit *Hüttig* von vagabundierenden Gitterbestandteilen sprechen.

Unter den Silikaten gibt es eine Gruppe, die Gruppe der Zeolithe, die alle drei Arten von Mischkristallbildungen (Substitution, spezifische Anlagerung und regellose Zwischenlagerung) aufzuweisen scheint. In der Hauptsache stellen die Zeolithe wasserhaltige Alumosilikate des Na oder (und) Ca dar, von verschiedener Silifizierungsstufe und einem Wassergehalt, der vom Dampfdruck abhängig ist. In Berücksichtigung der kristallmorphologischen Verhältnisse lassen sich zunächst Gruppen engerer Verwandtschaft bilden. Die Verwandtschaft reicht dabei über

¹⁾ Allerdings tritt $[\text{SiO}_4]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$ in einer zweiten triklinen Modifikation, dem Carnegieit auf (siehe Seite 528).

die Kristallsysteme hinaus und umfaßt Glieder verschiedener Silifizierungsstufe, bei teilweisem Ersatz des Ca durch Na₂ und des Al durch Si. Aber auch zwischen diesen Gruppen, die übrigens zum Teil chemisch analoge Glieder enthalten, sind Beziehungen vorhanden. Bei geeigneter Aufstellung sind sie in den Achsenverhältnissen und den Winkelwerten erkennbar. Sehr wechselnd ist anderseits die Habitusentwicklung, so daß man von Faserzeolithen, Blätterzeolithen, Würfelzeolithen usw. sprechen kann.

Besonderes Interesse bietet das Verhalten des H₂O. Es ist nicht wie in den Hydraten relativ fest und in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen gebunden, seine Menge ändert sich mit der Tension des Wasserdampfes. Es lassen sich bis zu einer bestimmten Sättigung Zeolithe von verschiedenem Wassergehalt herstellen, die sich fast ausschließlich in optischer Beziehung voneinander unterscheiden. *Mallard, Klein, Friedel, Rinne, Tammann, Zambonini, Grandjean, Weigel, Scheumann* haben in dieser Hinsicht Versuche angestellt.

Erhitzt man unter gewöhnlichem Druck die Zeolithe, so muß schon infolge der Temperaturerhöhung das optische Verhalten sich ändern. Gleichzeitig wird aber H₂O abgegeben, so daß die Änderungen weit intensiver als bei anderen Mineralien sind. Nicht selten tritt ein mehrfacher Wechsel in der Lage der Ebene der optischen Achsen auf. Entwässerter Zeolith vermag H₂O wieder aufzunehmen, wobei die Eigenschaften in umgekehrtem Sinne geändert werden.

Trotz des kontinuierlichen Verlaufes der Wässerungs- und auch der Trocknungskurven lassen sich, insbesondere im zeitlichen Verlauf, gewisse auf halbe oder ganze Moleküle H₂O bezügliche Stufungen (Knicke) erkennen. Auch im optischen Verhalten (Auslöschungsschiefe, Doppelbrechung: *Rinne, Weigel*) heben sich zum Teil diese stöchiometrischen Wassergehalte etwas heraus. Dadurch stellt sich das Verhalten der Zeolithe immer noch in einen gewissen, gittertheoretisch notwendigen Gegensatz zum Verhalten molekularer oder kolloidaler Lösungen. Wenn überhaupt ein Teil des H₂O am eigentlichen Gitteraufbau teilnimmt, kommt ihm ja, wie die Entwässerung und die Ersatzmöglichkeiten zeigen, eine für den Kristallbau nur geringe Bedeutung zu. Es wird zwischen den Gitterbausteinen möglichst homogen verteilt sein. Dennoch wird das Gitterkraftfeld versuchen, die H₂O in feste Lagen einzuordnen, und dies wird den Prinzipien der Homogenität und Symmetrie gemäß in ausgezeichneter und vollständiger Weise nur bei stöchiometrischen Verhältnissen möglich sein. Deshalb heben sich diese einfacheren Verhältnisse als etwas Besonderes schwach heraus.

Grandjean und *Weigel* haben ferner gezeigt, daß an Stelle von H₂O ganz anders zusammengesetzte Dämpfe, beispielsweise Ammoniak, Jod, Brom, Quecksilberchlorid usw. gebunden werden können, wobei jeweilen die optischen Eigenschaften ganz bestimmte Änderungen erfahren. Es finden sich somit in dieser Mineralgruppe Eigenschaften vereinigt, die anderen Mineralien fast völlig fehlen. Ein Studium der strukturellen Verhältnisse der Zeolithe wird manche ungeahnte Einblicke in die Chemie des festen kristallisierten Zustandes gewähren. Bereits haben genaue

Untersuchungen durch *Weigel* dargetan, daß die Aufnahmefähigkeit streng von den Eigenschaften der aufgenommenen Stoffe und des aufnehmenden Gitters, insbesondere von ihren Volumenbeziehungen abhängig ist. Es scheinen sich stets gewisse Teilchen festzubinden, und nur ein Überschuß bleibt mehr oder weniger frei beweglich.

d) Allgemeine Bauprinzipien

Die speziellen Verwandtschaftsverhältnisse, mit denen uns die vorangegangenen Erörterungen bekannt gemacht haben, lassen die Frage offen, ob es nicht gewisse allgemeine Bauprinzipien gibt, die der kristallisierten Materie im besonderen eigen sind. Die 230 Raumsysteme und die 32 Kristallklassen bestimmen ja nur die Möglichkeiten der Symmetrieverhältnisse.

Schon die Pseudosymmetrien zeigen, daß es über die Symmetrieklassen reichende Gesetzmäßigkeiten gibt, und die Zusammenstellungen von Seite 71 haben dargetan, daß nicht alle möglichen Fälle der Symmetrieelementenkombination gleich häufig sind. Die mathematischen Überlegungen gestatten uns lediglich, Schemata zu entwerfen, innerhalb deren die Natur zu wirken hat; nach welchen Prinzipien sie das tut, ist eine Frage für sich. Die Erfahrungen der Molekularchemie, in der Koordinationsschemata nach der 6-, 4- oder 8-Zahl eine so hervorragende Rolle spielen, machen es sehr wahrscheinlich, daß auch beim Zusammentritt der Massenteilchen zu Kristallen gewisse Strukturtypen in relativ geringer Variabilität hauptbestimmend sein werden.

Zunächst scheint es, als ob darüber erst die strukturelle Untersuchung aller Kristallarten Aufschluß geben könne. Zurzeit kennen wir nur von einer geringen Anzahl von Verbindungen auf Grund röntgenometrischer Studien wahrscheinliche Strukturen. Die Zahl sicher bestimmter Atomanordnungen ist so gering, daß allgemeine Schlußfolgerungen ausgeschlossen sind. Nun liegen jedoch die Verhältnisse insofern günstiger, als von der Struktur, wie wir sahen, sozusagen alle Eigenschaften der Kristalle abhängig sind, so daß eine darauf Rücksicht nehmende natürliche Klassifikation ohne spezielle Strukturkenntnisse möglich erscheint. Insbesondere die noch zu besprechenden wachstumsmorphologischen Phaenomene geben die Gewißheit, daß universelle Baugesetze vorhanden sind. Doch bevor wir auf diesen Fragenkomplex eintreten, wollen wir zunächst einige der einfachsten, mit großer Wahrscheinlichkeit richtig bestimmten Strukturen im Zusammenhang betrachten, um hier schon zu erkennen, wie präparativ-chemisch verschiedene Stoffe gleiche Baupläne im kristallisierten Zustand aufweisen. Es soll dies geschehen in Form von Figuren (Fig. 517—520) und zugehörigen Tabellen (Tab. 79—82), an die sich weitere Erörterungen anschließen.¹

Recht deutlich zeigen die Kristallisationen der chemischen Grundstoffe, insbesondere der in Verbindungen mehr elektropositiven Elemente, die Gültigkeit gewisser Bauprinzipien. In erster Linie fällt auf, daß fast alle diese Elemente hochsymmetrisch kristallisieren. Von den vier verbreiteten Bautypen sind drei kubisch und einer hexagonal. In den unter dem Strukturbild stehenden Hilfsfiguren ist angegeben, in welcher Weise ein Atom von seinem nächsten umgeben ist. Man ersieht daraus, daß das Dodekaederschema¹⁾ (Koordinationszahl 12, kubisch flächenzentriertes Gitter), das Oktaederschema (Koordinationszahl 8, kubisch innen-zentriertes Gitter) und das Tetraederschema (Gitterkomplex des Diamanten, Koordinationszahl 4) verbreitet sind. Das hexagonale Strukturschema ist dadurch ausgezeichnet, daß das Achsenverhältnis vorwiegend um 1,6 schwankt. Würde $a:c = 1:2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1:1,632 \dots$ sein, so wären die Entfernungen in den Ebenen (0001) gleich denjenigen der Seitenkanten der trigonalen Pyramiden. Diese aus den Hilfsfiguren sichtbaren trigonalen Pyramiden wären somit Tetraeder; von jedem Atom würden wie beim Dodekaedertypus 12 gleiche kürzeste Bindungen ausstrahlen. Der Unterschied von letzterem Bautypus liegt in diesem Fall lediglich in der Stellung der je zwei Pyramiden zueinander. (Siehe Fig. 464 auf Seite 498). Wir könnten gegenüber dem kubisch flächenzentrierten Gitter von einer Strukturisomerie sprechen. Schon hieraus ersehen wir, daß es zwei Endtypen der symmetrischen Anordnungen gibt, den kubischen und den hexagonalen.

Als verwandt mit dem Strukturtypus des Goldes können nach vorläufigen Bestimmungen die rhomboedrischen Sesquioxide R_2O_3 angesehen werden. Die Schwerpunkte von R_2''' und wohl auch von R_2O_3 bilden rhomboedrische flächenzentrierte Gitter mit den Winkelverhältnissen des als Einheitsrhomboeder genommenen Körpers (Hämatit, Korund).

Verwandt mit dem Strukturtypus des Wolframs ist die Seite 505 erläuterte Struktur des Rutils, sofern die Bestimmungen von *Vegard* als richtig angenommen werden. Die Ti-Atome bilden tetragonale innen-zentrierte Gitter mit $a = 4,52$ und $c = 2,92 \text{ \AA. E.}$ Um jedes Ti-Atom sind in nahezu gleichen Abständen 6 O-Atome gruppiert, von denen jedes also 3 Ti-Atomen zugeordnet werden kann. SnO_2 , Kassiterit, wird ähnliche Verhältnisse aufweisen: $a = 4,67$, $c = 3,14 \text{ \AA. E.}$

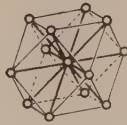
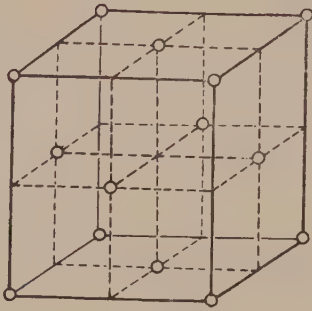
Verwandt mit dem Strukturtypus des Diamanten ist die Struktur des Anatas, TiO_2 (siehe Seite 505). Die Schwerpunkte der Ti-Atome bilden tetragonale „Diamantgitter“ mit $a = 5,27$ und $c = 9,37$. Um die Ti-Atome sind in ähnlichen Abständen wie bei Rutil die Sauerstoffatome gruppiert.

Ähnlich wie Magnesium scheint der Molybdänglanz (Molybdänit = MoS_2) zu kristallisieren. Doch ist das Achsenverhältnis ein

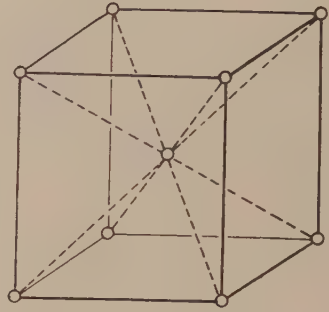
¹⁾ Die Bezeichnung charakterisiert die Verteilung der Bindungsrichtungen und nicht die Umgrenzung der Hilfsfiguren. Siehe darüber auch Seite 485.

Einfache Strukturen

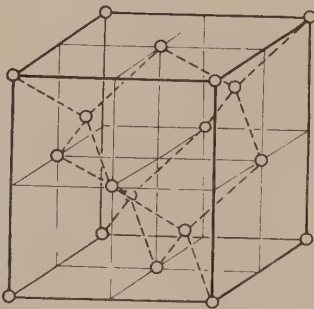
Chemische Elemente



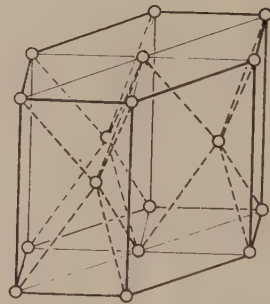
Typus Gold



Typus Wolfram



Typus Diamant



Typus Magnesium

Fig. 517. Vergl. nebenstehende Tabelle 79.

Tabelle 79. Einfache einatomige Kristallstrukturen

Strukturtypus des Goldes, kubisch flächenzentriertes Gitter:

Dazu gehören nach röntgenometrischen Bestimmungen sehr wahrscheinlich folgende Elemente:

	13 Al	20 Ca	26 γ -Fe	27 β -Co	28 Ni	29 Cu	45 Rh	46 Pd	47 Ag	58 Ce	77 Ir	78 Pt
Kantenlänge in Å	4,04	5,56	3,63 (bei 1000°)	3,55	3,51	3,61	3,82	3,90	4,07	5,12	3,81	3,93
Kürzester Atomabst.	2,86	3,93	2,57	2,51	2,48	2,55	2,70	2,76	2,87	3,62	2,70	2,78

	79 Au	82 Pb	90 Th	Ähnliches aber tetragonales Gitter ist für 49 In bestimmt worden; es ist $a = 4,58$, $c = 4,86$, Å. E. $c/a = 1,06$. Kubisch flächenzentriert kristallisiert auch Argon mit $a = 5,43$, kürzester Atomabstand $= 3,84$ Å. E.
Kantenlänge in Å	4,08	4,91	5,12	
Kürzester Atomabst.	2,89	3,47	3,62	

Strukturtypus des Wolframs, kubisch innenzenriertes Gitter:

Dazu gehören nach röntgenometrischen Bestimmungen sehr wahrscheinlich folgende Elemente:

	3 Li	11 Na	19 K	23 V	24 Cr	26 α -Fe	42 Mo	73 Ta	74 Wo
Kantenlänge in Å	3,50	4,30	5,20 (bei -150°)	3,04	2,89	2,87	3,1	3,27	3,16
Kürzester Atomabst.	3,04	3,73	4,51	2,63	2,51	2,48	2,68	2,83	2,74

Strukturtypus des Diamant $[[000]]$ in flächenzentrierter Wiederholung, dazu ebenso $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$:

Hierzu gehören nach röntgenometrischen Bestimmungen sehr wahrscheinlich folgende Elemente:

	6 C-Diamant	14 Si	32 Ge	50 Sn (grau)
Kantenlänge in Å	3,55	5,42	5,63	6,46
Kürzester Atomabst.	1,54	2,35	2,44	2,80

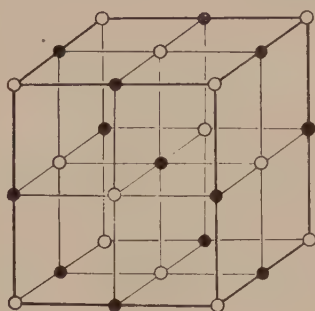
Strukturtypus des Magnesiums, hexagonal innenzenriert (siehe auch Seite 222 und Seite 497).

Es gehört zum $[[000]]$ -Punkt eines (hexagonalen) Parallelepipedes der Punkt $[\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}]$:

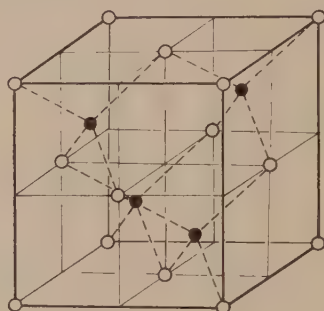
	4 Be	12 Mg	22 Ti	27 Co	30 Zn	40 Zr	44 Ru	48 Cd	58 Ce	76 Os
a in Å	2,283	3,194	2,97	2,514	2,67	3,23	2,686	2,98	3,65	2,714
c in Å	3,607	5,198	4,72	4,105	4,97	5,14	4,272	5,63	5,96	4,32
a : c	1,580	1,628	1,59	1,633	1,86	1,59	1,59	1,89	1,62	1,59
Kürzester Atomabst.	2,23	3,19	2,92	2,51	2,67	3,18	2,64	2,98	3,65	2,67

Einfache Strukturen

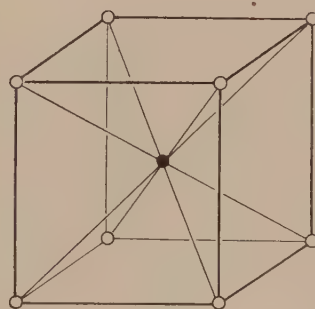
Heteropolare Verbindungen A-B



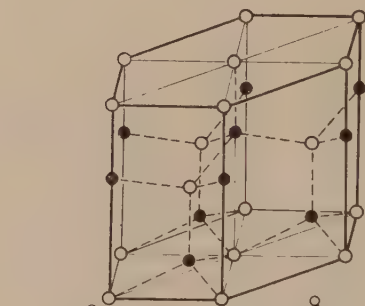
Typus Steinsalz



Typus Zinkblende



Typus Cs Br



Typus Ag I

Fig. 118. Vergl. nebenstehende Tabelle 80.

Tabelle 80. Typus AB (heteropolar)

Typus Steinsalz:

A in $[[000]] \left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right] \left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right] \left[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]$ und B in $\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right] \left[00\frac{1}{2}\right] \left[0\frac{1}{2}0\right] \left[\frac{1}{2}00\right]$.
 Würfelkantenlänge a in Ängströmeinheiten¹⁾.

	F	Cl	Br	J		O	S	Se
Li	4,02 4,01	5,13	5,49	6,01 6,07				
Na	4,62	5,62	5,96 5,93	6,46	Mg	4,20	5,08	—
K	5,36 5,33	6,28 6,27	6,59 6,57	7,05	Ca	4,79	5,69	5,91
Rb	—	6,58 6,53	6,88 6,83	7,33 7,31	Sr	5,10	5,87	6,23
Cs	6,05 6,01	—	—	—	Ba	5,50	6,35	6,62
Ag	—	5,5—5,6 (Kerargyrit)	5,8 (Bromargyrit)	—	Cd	4,72	—	—

Die Struktur des CsBr kommt direkt folgenden Verbindungen AB zu: (a = Kantenlänge des Würfels in Ängströmeinheiten.)

RbF	CsCl	CsBr	CsJ	TlCl	(NH ₄)Cl	(NH ₄)Br
					niedr. Temp.	niedr. Temp.
a = 3,66	4,12	4,29	4,56	3,85	3,86	3,99.

Es liegt A in $[[000]]$ und B in $\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]$.

Der Strukturtypus der kubisch hemimorphen Zinkblende ZnS scheint folgenden kubischen Mineralien zuzukommen: (a = Kantenlänge des Elementarwürfels)

ZnS	CuJ	CuBr	CuCl	ZnSe	HgS
(Zinkblende)	(Marshit)		(Nantoeckit)		(Metacinnabarit)
a = 5,40	6,1	5,8	5,4—5,5	5,65	5,84.

Es liegt A in $[[000]] \left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right] \left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right] \left[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]$, B in $\left[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right] \left[\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right] \left[\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right] \left[\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right]$.

Der Strukturtypus des hexagonal-hemimorphen AgJ ist, wie die Teilfiguren zeigen, dem der Zinkblende sehr nahe verwandt. A in $[[000]] \left[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}\right]$, B in $\left[\frac{2}{3}\frac{1}{3}p\right] \left[00p + \frac{1}{2}\right]$, wobei p ungefähr $\frac{1}{3}$ ist und a : c um 1,6 liegt. Hierher gehören:

	AgJ Jodyrit	Zn O Rotzinkerz	Zn S Wurtzit	Be O
a in Å	4,59	3,25	3,80	2,70
c in Å	7,53	5,23	6,23	4,39
a : c	1,639	1,608	1,638	1,63

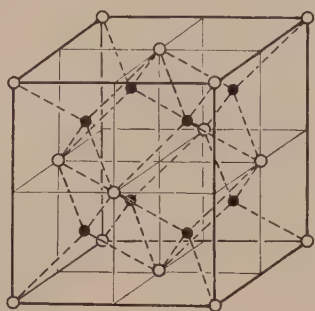
¹⁾ Die an erster Stelle stehenden Werte resultieren aus den Dichtewerten der Tabelle 42 auf Seite 552. Röntgenometrische Präzisionsmessungen ergaben die an zweiter Stelle stehenden Werte. Wo nur ein Wert angeführt ist, stimmen beide Methoden im Resultat überein.

Einfache Strukturen

Heteropolare Verbindungen $A-B-A$ oder BA_2

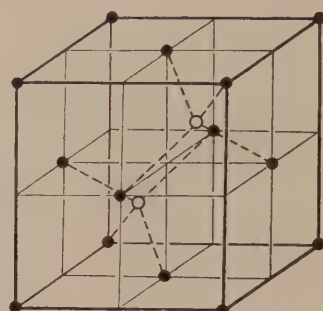
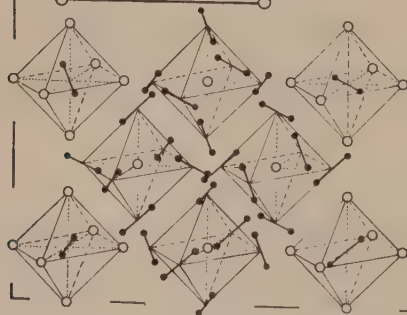
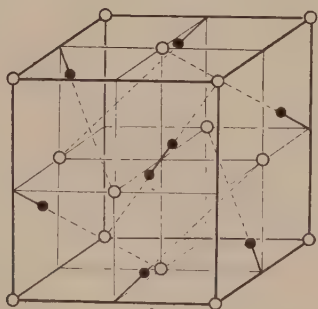
$A = \bullet$

$B = \circ$

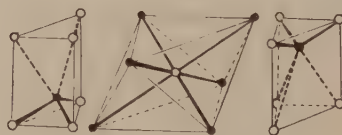
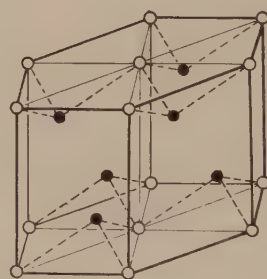


Typus Fluorit

Typus Pyrit



Typus Cuprit



Typus Pyrochroit

Fig. 519. Vergl. nebenstehende Tabelle 81.

Tabelle 81. Heteropolare Kristallverbindungen ABA und BA₂

Typus Fluorit:

A in $[000] \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right]$,B in $\left[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right] \left[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right] \left[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \right] \left[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \right] \left[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \right] \left[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \right] \left[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right] \left[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right]$

a = Kantenlänge des Elementarwürfels in Angströmeinheiten:

CaF₂ BaF₂ ?CeO₂ ?ThO₂ Cu₂Se ?UO₂

Fluorit

a = 5,47 6,2 5,41 5,61 5,75 5,47

Ebenfalls kubisch und nach dem Fluorittypus kristallisieren Verbindungen vom Bau [MN₆]A₂; MN₆ steht an Stelle von B (= Ca in Fluorit) und ist selbst ein hexaedrischer Komplex, z. B.

[PtCl₆]K₂ [PtCl₆](NH₄)₂ [SnCl₆]K₂ [SnCl₆](NH₄)₂ [SiF₆](NH₄)₂

a = 9,7 9,84 9,96 10,05 8,38

[Ni(NH₃)₆]Cl₂ [Ni(NH₃)₆]Br₂ [Ni(NH₃)₆]J₂ [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂

a = 10,09 10,48 11,01 —

[Zn(H₂O)₆](BrO₃)₂

a = ?10,31

Typus Cuprit, kubisch:

A z. B. in $[000] \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right]$, B in $\left[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right] \left[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right]$ Cu₂O mit a (= Würfelkantenlänge) = 4,26, Ag₂O mit a = 4,7.Vielleicht kristallisieren AuTe₂, AgSe₂ usw. ähnlich.

Typus Pyrit:

Je zwei A-Atome lassen sich zu „Komplexen“ vereinigen, deren Schwerpunkte sich zu denen von B verhalten wie Na⁺ zu Cl[−] im Steinsalztypus. Die Hilfsfiguren zeigen, daß viererlei verschiedene Stellungen auftreten, die kubisch paramorphe Symmetrie bedingen.

Pyrit = FeS₂ mit a = Würfelkantenlänge = 5,38; Hauerit = MnS₂. Ersatz des Komplexes S₂ durch den asymmetrischen Komplex AsS beim Kobaltin = CoAsS, durch SbS im Ullmannit = NiSbS hat kubische Tetartoedrie zur Folge. Prinzipiell gleiche Struktur scheinen die Nitrate von Ca, Sr, Ba, Pb zu besitzen mit den Kantenlängen der Elementarwürfel in Angströmeinheiten:

Ca(NO₃)₂ Sr(NO₃)₂ Ba(NO₃)₂ Pb(NO₂)₂

7,60 7,81 8,11 7,84

In gewissem Sinne ähnlich kristallisiert auch Hydrazin-Hydrochlorid N₂H₆Cl₂, indem N₂ und Cl₂ zueinanderstehen wie Na⁺ und Cl[−] in Steinsalz. a = 7,89 Å. E.

Struktur des Pyrochroites:

hexagonal A in $\left[\frac{2}{3} \frac{1}{3} p \right] \left[\frac{1}{3} \frac{2}{3} \bar{p} \right]$, B in $[000]$.

Brucit A = (OH), B = Mg, a = 3,13 Å. E., c = 4,75 Å. E.

Pyrochroit A = (OH), B = Mn, a = 3,34 Å. E., c = 4,68 Å. E.

CdJ₂ A = J, B = Cd, a = 4,24 Å. E., c = 6,84 Å. E.

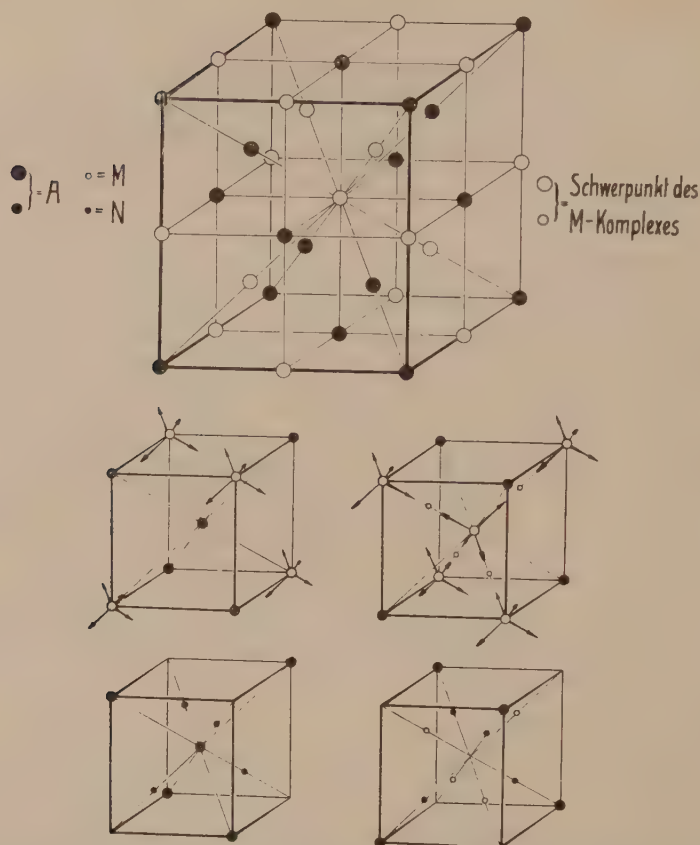


Fig. 520. Struktur der Spinelle, speziell des Magnetits. (Tab. 82.) Die kleineren Figuren stellen Achtersteilräume des Elementarparallelepipeds dar.

ganz anderes, nämlich 1 : 3,90, so daß ausgezeichnete Spaltbarkeit nach (0001) resultiert. Die Schwerpunkte von Mo bilden nach dieser Auffassung hexagonal innenzentrierte Gitter mit $a = 3,15 \text{ \AA. E.}$, $c = 12,3 \text{ \AA. E.}$. Jedes Mo-Atom ist in 6 gleichen Abständen von 6 Schwefelatomen umgeben, wobei jedes Schwefelatom seinerseits von 3 Mo-Atomen gleich weit entfernt ist. Der Abstand $\text{Mo} \rightarrow \text{S}$ soll $2,41 \text{ \AA. E.}$ betragen.

Ein Molekulargitter von der Art des Mg scheint AlN zu besitzen. Die Schwerpunkte von Al und N sind in der c -Achsenrichtung um $1,89 \text{ \AA. E.}$ voneinander verschieden. Die Schwerpunkte von AlN bilden ein gleiches Gitter wie die Schwerpunkte des Mg. Es ist $a = 3,13$ und $c = 5,01 \text{ \AA. E.}$

Die vielen Strukturbestimmungen an kristallisierten Elementen ermöglichen auch einen Vergleich der kürzesten Atomabstände. Fig. 519

Tabelle 82. Kompliziertere Strukturtypen
Strukturtypus der Spinelle

Verbindungen $A[M_2N_4]$ oder $M_2[AN_4]$.

Es bilden die Schwerpunkte der A-Atome einen Gitterkomplex wie die C-Atome des Diamanten. Um einen gleichen Punktkomplex, der um $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ gegenüber dem ersten verschoben aber nicht mit Massenteilchen besetzt ist, sind die M-Atome tetraedrisch gruppiert. Die N-Atome sind tetraedrisch um die A-Schwerpunkte (und zugleich die Schwerpunkte der M-Komplexe) angeordnet. Für A und M ergeben sich im speziellen folgende Punktlagen:

$$A = [000] \left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right] \left[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right] \left[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right] \left[\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right] \left[\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right] \left[\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right]$$

$$M = \left[\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}\right] \left[\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}\right] \left[\frac{3}{8}\frac{7}{8}\frac{1}{8}\right] \left[\frac{3}{8}\frac{5}{8}\frac{3}{8}\right] \left[\frac{1}{8}\frac{5}{8}\frac{1}{8}\right] \left[\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{5}{8}\right] \left[\frac{5}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}\right] \left[\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}\right] \left[\frac{7}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{8}\right] \left[\frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{3}{8}\right]$$

$$\left[\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{7}{8}\right] \left[\frac{5}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}\right] \left[\frac{7}{8}\frac{5}{8}\frac{7}{8}\right] \left[\frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{8}\right] \left[\frac{5}{8}\frac{7}{8}\frac{7}{8}\right] \left[\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{5}{8}\right]$$

Im folgenden sind in Ä. E. die Kantenlängen der Elementarwürfel derjenigen Verbindungen angegeben, die nach röntgenometrischen Bestimmungen so zu kristallisieren scheinen:

$$K_2[Zn(CN)_4] \quad K_2[Cd(CN)_4] \quad K_2[Hg(CN)_4] \quad Ag_2[MoO_4] \quad Fe[Fe_2O_4] \quad Mg[Al_2O_4]$$

$$a = 12,54 \quad 12,84 \quad 12,76 \quad 9,26 \quad 8,30$$

Strukturtypus des K_2PtCl_4

Tetragonal kristallisierend mit K_2 in $\left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right]$ $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, Pt in $[000]$ und Cl tetragyrisch um Pt angeordnet.

	K_2PtCl_4	K_2PdCl_4	$(NH_4)_2PdCl_4$
a =	6,99	7,04	7,21
c =	4,13	4,10	4,26

In enger Beziehung zur Spinellstruktur und somit zur Diamantstruktur steht auch die Struktur von Arsenit, As_2O_3 . Es sind die Schwerpunkte von Komplexen As_4O_6 in Diamantgitter angeordnet. $a = 11,06$ Ä. E. Für das isomorphe Sb_2O_3 resultiert $a = 11,14$ Ä. E.

zeigt graphisch die Verhältnisse. Deutlich ist die Periodizität des natürlichen Systemes der Elemente zu erkennen. Wir finden ähnliche Gesetzmäßigkeiten, wie sie früher für die Kationen erläutert wurden.

Daß Elemente wie Schwefel, Phosphor usw., deren Struktur noch nicht bekannt ist, kristallographisch einen niedrigeren Symmetriegrad aufweisen, erscheint uns begreiflich. Der Chemiker weiß, daß in Dampf und Lösung diese Grundstoffe gerne polymerisiert sind, das heißt größere Molekularkomplexe bilden. Treten solche Komplexe zu Kristallgebäuden zusammen, so liegen im allgemeinen keine einfachen Verhältnisse vor, die ohne weiteres eine hochsymmetrische Anordnung ermöglichen.

Einfacher werden diese wieder bei zweiatomigen heteropolaren Verbindungen AB (Fig. 518). Auch diese kristallisieren daher vorzugsweise hochsymmetrisch. Wiederum sind vier verbreitete Strukturtypen heraus-

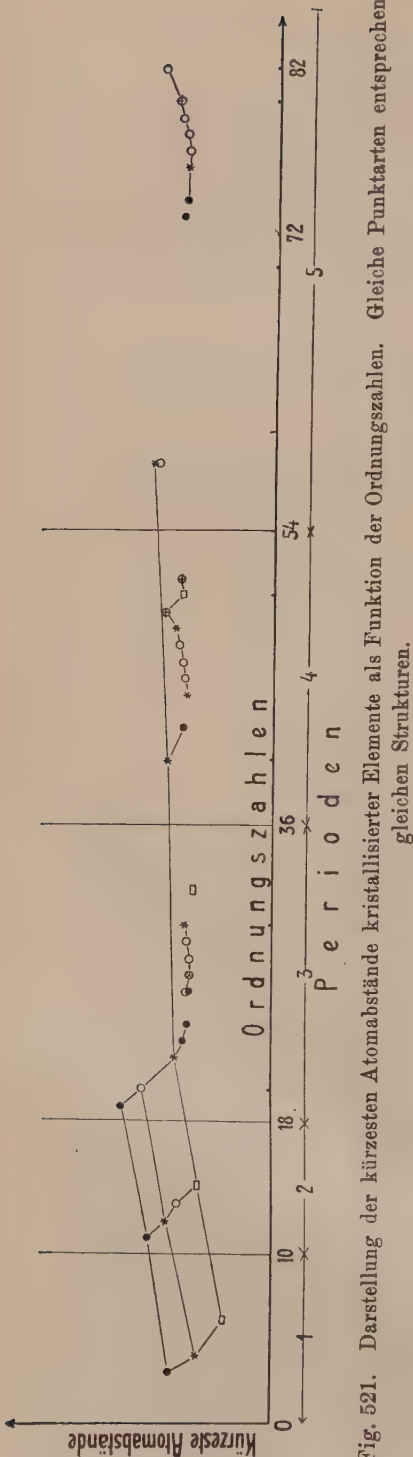


Fig. 521. Darstellung der kürzesten Atomabstände kristallisierter Elemente als Funktion der Ordnungszahlen. Gleiche Punktarten entsprechen gleichen Strukturen.

gegriffen. Der Steinsalztypus entspricht dem Hexaederschema der Koordinationsverbindungen mit der Koordinationszahl 6. Der CsBr-Typus entspricht dem Oktaederschema mit der Koordinationszahl 8, der Zinkblendetypus entspricht dem Tetraederschema mit der Koordinationszahl 4. Der hexagonale Typus des Jodyrites ist wieder durch ein Achsenverhältnis von nahezu 1,632 ausgezeichnet. Das ergibt eine tetraederähnliche Anordnung, die im gleichen Sinne als strukturisomer zum Zinkblendetypus aufgefaßt werden kann, wie der Magnesiumtypus zum Goldtypus.

Analogen Gitterbau wie Steinsalz haben außer den in Tab. 80 genannten:

NiO (Bunsenit), $a = 4,1-4,2$

und vermutlich CoO

MnS (Alabandin), $a = 5,2$

und ? LiH, $a = 4,10$.

Unter den Verbindungen mit einer komplexen Baugruppe kristallisieren z. B. prinzipiell ähnlich: $(\text{NH}_4)\text{J}$, kubisch mit $a = 7,2$, und bei höherer Temperatur: $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, kubisch mit $a = 6,53$ bei 250° , $(\text{NH}_4)\text{Br}$, kubisch mit $a = 6,90$ bei 250° , ferner $\text{K}(\text{CN})$, kubisch mit $a = 6,55$. Die Schwerpunkte von (NH_4) , bzw. (CN) stehen zu den Schwerpunkten ihrer polaren Komponenten in ähnlicher Beziehung wie Na^+ zu Cl^- im Steinsalz.

Rhomboedrisch deformierte Steinsalzstruktur mit R^{++} an Stelle von R^+ und CO_3^{--} an Stelle von Cl^- kann den Carbonaten der Calcitreihe zugeschrieben werden. Rhomboeder von der Gestalt des Spaltungsrhomboeders $\{10\bar{1}1\}$ entsprechen den Würfeln des Steinsalzes.

Auch $\text{Na}[\text{NO}_3]$ ist hierher gehörig.

Triklin (pseudomonoklin) deformierte Steinsalzstruktur weist vermutlich CuO , Tenorit, auf (Fig. 141) mit (auf Ängströmeinheiten bezogen):

$$\begin{array}{lll} a = 3,74 & b = 4,67 & c = 4,67 \\ \alpha = 85^\circ 21' & \beta = 86^\circ 25' & \gamma = 93^\circ 35'. \end{array}$$

Ähnlich struiert wie CsBr, aber tetragonal ist $[\text{PH}_4]\text{J}$ mit $a = 4,48$ und $c = 4,62$ Å. E. Von der Art des CsBr-Typus ist übrigens auch die Struktur von KHF_2 .

Verwandt mit AgJ ist die Struktur von Rotnickelkies, NiAs, mit $a : c = 1 : 1,430$, $a = 3,57$ Å. E. und $c = 5,10$ Å. E. Bei Eis scheinen die O-Atome eine ähnliche Schwerpunktsanordnung zu besitzen wie die Atome des AgJ-Typus. Auch Magnetkies ist ähnlich gebaut.

Hier, wie übrigens schon beim Vergleich der mit den Elementstrukturen verwandten Strukturen, wird nun ersichtlich, wie wichtig für die resultierende Symmetrie die Symmetrie der Bausteine ist.

Es gibt, wie wir sahen, heteropolare, zweiionige Verbindungen, die prinzipiell ähnliche Strukturen wie die zweiatomigen, heteropolaren Kristalle haben, jedoch wegen des komplexen Baues eines Ions deformiert erscheinen. Ist der Bau des Ions vom Typus MN_4 oder MN_3 , so kann bei tetraedrischem (siehe Fig. 466) oder trigyrischem Bau des Radikals kubische Symmetrie gewahrt bleiben, da in kubischen Raumsystemen solche Anordnungen möglich sind. Beispiele sind die Komplexe NH_4 und ClO_3 .

NaClO_3 kristallisiert kubisch tetartoedrisch in ähnlicher Anordnung wie Steinsalz, nur daß innere Deformation ClO_3 und Na aus ihrer ausgezeichneten Lage etwas verschoben haben. Diese rein trigyrische Anordnung bedingt aber, da in jedem kubischen Raumsystem 4 gleichwertige trigyrische Richtungen auftreten, einen vierfachen Wechsel der MN_3 -Ebenen, so etwa, wie das Fig. 522 zeigt. Da wird uns verständlich, daß eine andere Anordnung, wobei alle MN_3 in parallelen Ebenen liegen, einfacher sein wird. Dann ist aber eine Richtung als Trigyre ausgezeichnet, an Stelle des Würfels tritt das Rhomboeder, wie bei den Karbonaten vom Calcittypus. Der Einfluß der Symmetrie solcher komplexen Baugruppen ist somit ein offensichtlicher. Er wird auch durch die Statistik bestätigt. So sind von den kubisch kristallisierenden wasserfreien, anorganischen Verbindungen ca. 90% entweder sehr ein-

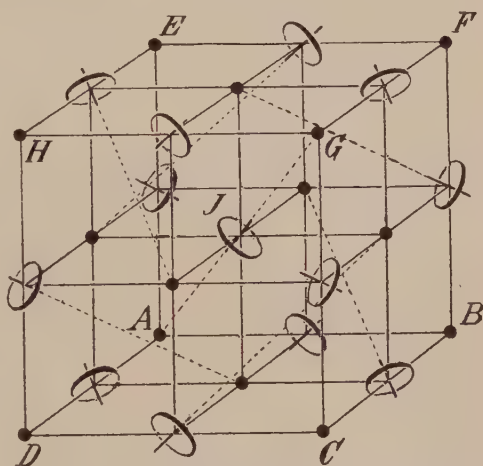


Fig. 522. Trigonale Achsen und MN_3 -Ebenen einer Struktur vom Typus Steinsalz.

fache Verbindungen oder Verbindungen, bei denen die Verhältniszahlen 3, 6, 4, 8, 9 in den chemischen Formeln auftreten, und von den rhomboedrisch kristallisierenden wasserfreien Verbindungen sind gleichfalls ca. 90% einfach oder mit Verhältniszahlen 3, 6, 9 ausgestattet. Dazu kommt, daß über 90% aller rhomboedrisch kristallisierenden Hydrate 3 oder 3n Kristallwasser besitzen. Andererseits zeigt Tabelle 83 nochmals in übersichtlicher Weise, daß tatsächlich eine große Anzahl von Verbindungen A (MN₃) so kristallisiert, daß Trigyre oder Pseudotrigyre erkenntlich sind. Die Symmetrie der Baugruppe MN₃ prägt der gesamten Atomverteilung den Charakter auf.

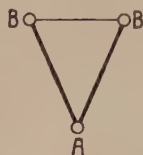
Tabelle 83. Symmetrieverhältnisse der Verbindungen [A (MN₃)]

[A (MN) ₃]				
NaClO ₃	kubisch	kubisch	(KSO ₃) ₂	rhomboedrisch (enantiomorph)
NaBrO ₃		tetartoedrisch	(RbSO ₃) ₂	
AgClO ₃				
TlNO ₃	bei gewöhnlicher Temperatur pseudokubisch, bei höherer Temperatur wohl kubisch		KlClO ₃	pseudorhomboedrisch (meist monoklin pseudorhomboedrisch)
RbJO ₃			KJO ₃	
NaNbO ₃			RbClO ₃	
CaTiO ₃			CsClO ₃	
MgCO ₃	rhomboedrisch		CaCO ₃	pseudohexagonal oder pseudotrigonal (eventuell zum Teil auch mit pseudorhomboedrischer Translationsgruppe)
CaCO ₃			BaCO ₃	
MnCO ₃			PbCO ₃	
FeCO ₃			SrCO ₃	
NiCO ₃			RbNO ₃	
CoCO ₃			KNO ₃	
ZnCO ₃			CsNO ₃	
CdCO ₃			(TlSO ₃) ₂	
MnTiO ₃	rhomboedrisch (tetartoedrisch)		HgAsO ₃	? hexagonal
FeTiO ₃			TlNO ₃	
NiTiO ₃	rhomboedrisch		AgClO ₃	tetragonal
CoTiO ₃			AgBrO ₃	
LiNO ₃			NaJO ₃	
NaNO ₃	rhomboedrisch		AgJO ₃	rhombisch, meist nicht näher bekannt
AgNO ₃			TlNO ₃	
KBrO ₃		rhomboedrisch, pseudokubisch		
			Tl ₂ (SO ₃) ₂	

Baugruppen MN₄ können außer der tetraedrischen Anordnung der N-Atome um das M-Atom eine tetragyrische, bisphenoidische oder auch nur eine disymmetrische, bezw. prismatische Verteilung besitzen. Letztere ist sogar in rhombischen und monoklinen Raumsystemen möglich. Zudem sind manche dieser MN₄-Komplexe vielleicht gar nicht so gebaut, daß alle N gleichwertig um M gruppiert sind. Die Tabelle 84, die eine Zusammenstellung der Symmetrieverhältnisse derartiger Verbindungen enthält, zeigt, daß in der Tat neben tetragonaler Symmetrie rhombische und monokline häufig ist. Hexagonale und rhomboedrische Baupläne treten jedoch zurück.

Zweipunktner

pinakoidal

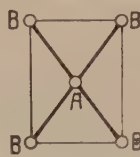
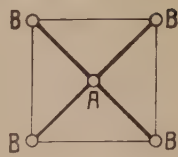
domatisch oder
sphenoidisch

Dreipunktner



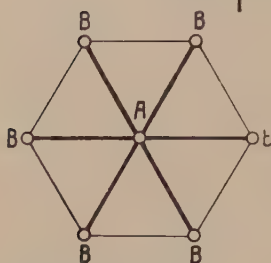
trigonal prismatisch

Vierpunktner

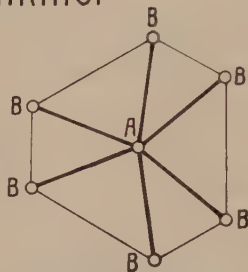
monoklin oder
rhombisch prismat.

tetragonal prismat.

Sechspunktner

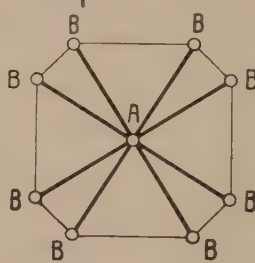


hexagonal prismatisch



ditrigonal prismatisch

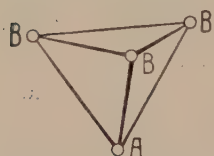
Achtpunktner



ditetragonal prismatisch

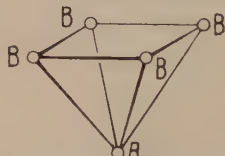
Fig. 523 A. Planare Verteilung von 2 bis 8 gleichwertigen Punkten B um einen Zentralpunkt A.

Dreipunktner

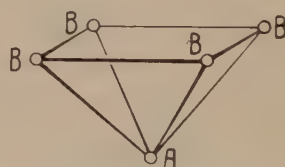


trigonal pyramidal

Vierpunktner

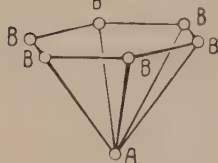


rhombisch pyramidal

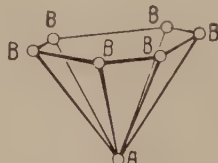


tetragonal pyramidal

Sechspunktner

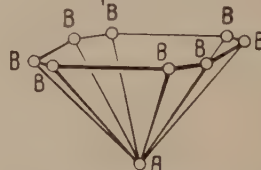


hexagonal pyramidal



ditrigonal pyramidal

Achtpunktner



ditetragonal pyramidal

Fig. 523 B. Räumlich polare Verteilung von 2 bis 8 gleichwertigen Punkten B gegenüber einem Punkt A.

um ein Zentralatom von monokliner bis kubischer Symmetrie. Das zeigen ja auch die in der Zusammenstellung von Seite 192 bis 237 bei jedem Kristallsystem vermerkten Verhältnisse der Zähligkeiten verschiedener Punktlagen.

Im übrigen ist daran festzuhalten, daß derartige Komplexe im Kristallgebäude nicht notwendig gleichwertige Komplexe sein müssen. Fünferinge sind

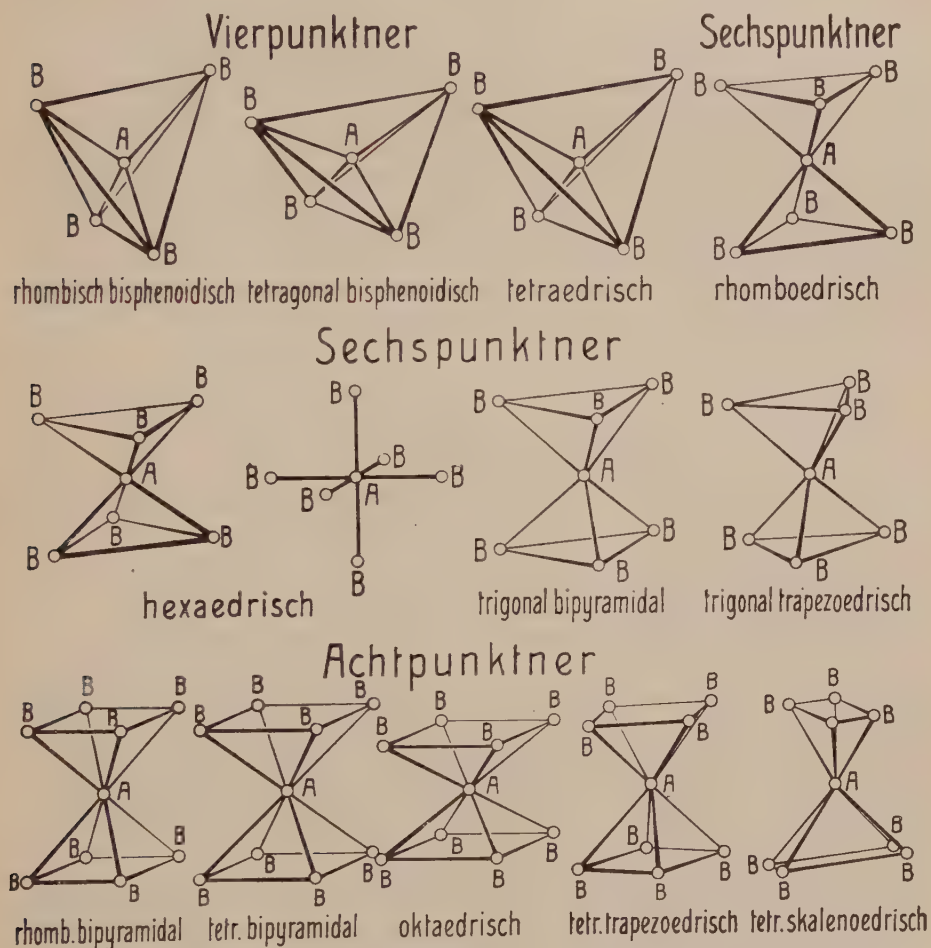


Fig. 523 C. Räumlich gleichmäßig verteilte Anordnung von 2 bis 8 gleichwertigen Punkten B um einen Zentralpunkt A.

molekularchemisch beispielsweise bekannt, strukturell können fünf Punkte einander nie gleichwertig sein. Es ist auch falsch, wenn behauptet wird, ein Komplex MN_4 oder MN_5 usw. sei nicht da, wenn es sich herausstellt, daß die N nicht gleichwertig sind. Ob ein Komplexgebilde vorhanden oder nicht vorhanden ist, hängt von den engeren Bindungen ab und nicht davon, ob wirklich strukturell die verschiedenen Atome als einander gleichwertig bezeichnet werden dürfen. So gut wie es molekularchemisch asymmetrisch gebaute Radikale oder Moleküle gibt, sind in den Kristallverbindungen engere Komplexbildungen möglich, auch wenn gleichartigen Atomen verschiedene strukturelle Stellung zukommt (vergl. Seite 504).

Bedenkt man, wie wenige der oft äußerst komplexen organischen Verbindungen kubisch, trigonal oder tetragonal kristallisieren, so darf auf Grund dieser Zusammenstellung sehr wohl gefolgert werden, daß in der Hauptsache kubische, trigonale oder tetragonale Symmetrie an Verbindungen gebunden ist, die sehr einfach gebaut sind oder eine entsprechende Baugruppensymmetrie besitzen.

Es ist übrigens schon mehrfach dargetan worden, wie die Substitutionswirkung im Kristallgebäude vorausbestimmt werden kann. Gerade das recht häufige Steinsalzschema eignet sich gut zu einer derartigen Demonstration.

Nehmen wir an, die Symmetrie der A- und B-Teilchen sei die höchstmögliche, die Kugelsymmetrie. Sind zugleich die Abstände gleich groß und stehen sie aufeinander senkrecht, so resultiert eine Struktur von der Symmetrie der kubisch holoedrischen Klasse. So gebaute Kristalle besitzen Symmetriezentren, d. h. Richtung und Gegenrichtung sind gleichwertig. In der Struktur können diese Symmetriezentren ihren Sitz nur in den Schwerpunkten der A- und B-Teilchen haben. Führen wir also an Stelle von A oder an Stelle von B einen Komplex oder ein Teilchen ein, dem

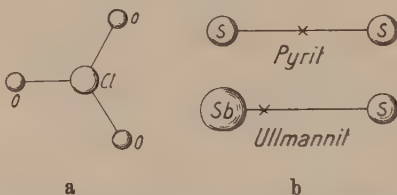


Fig. 524. Atomkomplexe ohne Symmetriezentrum bedingen bei NaClO_3 und NiSbS die tetartoedrische Klasse.

ein Symmetriezentrum mangelt, so müssen die Symmetriezentren für die ganze Struktur verloren gehen. Es müssen azentrische Kristalle entstehen. In der Tat kristallisiert, wie bereits erwähnt, die Verbindung $\text{Na}[\text{ClO}_3]$, Natriumchlorat, kubisch tetartoedrisch, also in einer azentrischen Kristallklasse (Fig. 524a).

Ähnlich wie Steinsalz kristallisieren die Mineralien der Eisenkies- oder Pyritgruppe (FeS_2 , CoAs_2 usw.). Wir denken uns den Schwerpunkt von Fe an Stelle von Na, denjenigen des Doppelkomplexes S_2 an Stelle von Cl. Es resultiert die Symmetrie der kubisch paramorphen (zentrosymmetrischen) Klasse. (Siehe Fig. 510 auf Seite 596). Die Symmetriezentren liegen im Schwerpunkt der Fe-Atome und zugleich mitten zwischen 2 S-Atomen der S_2 -Komplexe. Nun kennen wir aber in diesen Kristallreihen Mineralien, bei denen ein S-Atom durch ein Sprödmetailatom ersetzt ist. $\text{Fe}(\text{AsS})$, $\text{Fe}(\text{SbS})$, $\text{Ni}(\text{SbS})$ sind solche Verbindungen. Es ist klar, daß, wenn wir uns den Schwerpunkt von SbS an Stelle des Schwerpunktes von S_2 denken, von Symmetriezentren an diesen Örtern keine Rede mehr sein kann, denn Sb hat ein viel höheres Atomgewicht, eine viel höhere Ordnungszahl als S (siehe Fig. 524b). Bis vor kurzem war es fraglich, ob die diesbezüglichen, im übrigen mit Pyrit völlig isomorphen Mineralien niedrigere Symmetrie haben. Auf Grund der Struktur mußte das vorausgesagt werden, und die Prophezeiung ist neuerdings wieder bestätigt worden. Ullmannit z. B. kristallisiert kubisch tetartoedrisch.

Eine derartige Beeinflussung der Symmetrie des ganzen Kristallgebäudes durch die Symmetrie der Komplexe, Radikale oder Ionen ist natürlich nur zu erwarten, wenn diesen Molekelteilen ausgezeichnete,

das heißt einfache Lagen zukommen, also Bindungskräfte von ihnen ausgehen, die die Symmetrie bedingen. Bei allgemeinsten Lage spielt ja die Symmetrie der Massenteilchen keine Rolle mehr (siehe Seite 171).

Wenn nun die Anordnung der Atome in Radikalen von so deutlichem Einfluß auf die morphologisch wahrnehmbare Symmetrie ist, so erscheint es durchaus möglich, daß selbst die Atomkonstitution für diese Verhältnisse in Frage kommt. Eine gleichmäßige Anordnung nach dem Oktaederschema in lauter gleichen und aufeinander senkrecht stehenden kürzesten Abständen kann nur bei relativ hochsymmetrischer Kraftfeldwirkung zustande kommen. Es ist nun interessant, daß das zweiwertige Kupferatom mit der ungeraden Elektronenzahl 27 in heteropolaren Verbindungen wie $\text{CuO} = \text{Tenorit}$ einen bereits stark deformierten Steinsalztypus zu erzeugen scheint (Fig. 141). Das Schema als solches ist gewahrt, aber die Abstände sind nicht mehr gleich lang, und die kürzesten Bindungsrichtungen zwischen Cu und O stehen auch nicht mehr senkrecht aufeinander. Bei Besprechung der Polymorphieerscheinungen ist auf Phaenomene aufmerksam gemacht worden, die in ähnlichem Sinne zu deuten sind und dartun, daß insbesondere bei nicht zu hohen Temperaturen symmetrieheraabsetzende Einflüsse von gewissen Atomen, bezw. Ionen ausgehen. Eine Folge davon ist, daß nicht die höchste, mit dem Bauplan verträgliche Symmetrie in Erscheinung tritt. In ähnlichem Sinne mag folgende Tatsache gedeutet werden. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Anordnung der Ionen in den Alkalihalogeniden eine derartige, daß kubisch holoadrische Symmetrie resultieren sollte, sofern die Ionen mit Kugelsymmetrie oder einer der Punktsymmetrie (siehe Seite 171) entsprechenden Symmetrie in Rechnung gestellt werden. Für eine ganze Anzahl dieser Halogenidverbindungen ergibt die Ätzung jedoch eine niedrigere Symmetrie (enantiomorph oder tetartoedrisch). Das läßt rückschließen, daß selbst diesen Ionen vom Edeltypus eine niedrigere als die kugelige oder kubisch holoadrische Symmetriewirkung zukommen kann, die in einfachen Verbindungen, wie R^1Cl , sich bereits geltend macht.

Berücksichtigen wir alle diese Erkenntnisse, so können wir sagen, daß die Gesamtsymmetrie einer Kristallart von zwei wichtigen Faktoren abhängt, der Symmetrie des Grundbauplanes und der Symmetrie der Massenteilchen oder der konstituierenden Teilchengruppen (Radikale). Gewisse Grundbaupläne beherrschen weitgehend die Kristallisationen, werden aber durch die Eigensymmetrie der Bausteine und Baugruppen modifiziert.

Auch für kompliziertere Verbindungen sind Strukturen gefunden worden, die mit geringer Modifikation in einer Reihe von Kristallarten auftreten. Die Zusammenstellungen von Strukturen heteropolarer Ver-

bindungen ABA (Seite 620) zeigen dies. Die wie Fluorit kristallisierenden Koordinationsverbindungen $[\text{MN}_6]\text{A}_2$ besitzen zum größten Teil noch kubische Symmetrie, da der Komplex $[\text{MN}_6]$, wie es die Koordinations-theorie (siehe Seite 484) verlangt, hexaedrisches Schema (N in den Ecken eines Oktaeders um M, Bindungsrichtungen also parallel den Hexaeder-flächennormalen) besitzt.

Der Typus Pyrit, dem eher die Formulierung A_2B zugeordnet werden muß, ist als Variante des Steinsalztypus bereits besprochen worden (Seite 621) und findet sich in den Nitraten der Erdalkalimetalle wieder usw.

Verbreitet ist auch der Spinelltypus. Das nähere Studium dieser Struktur zeigt besonders schön, wie die in den Molekülen angenommene koordinative Absättigung nach der 4-, 6- und 8-Zahl in den Kristallen sich wiederum vorfindet. So machen uns die Kristallbaupläne mit den gleichen Gesetzmäßigkeiten bekannt, welche die Stereochemie seit langem postulieren mußte.

Daß schließlich Verbindungen vom Formeltypus MN_3 oder M_2N_3 wieder häufig Trigyre oder Pseudotrigyre strukturell zur Geltung bringen lassen, zeigt die Zusammenstellung der Tabelle 85.

Wir sehen auch, daß neben der Einteilung der Kristalle nach ihren wirklichen Symmetrieverhältnissen eine Klassifikation möglich ist, die über die Kristallklassen hinausreicht und ähnliche Bautypen zusammenfaßt. In diesem Sinne müssen beispielsweise die rhomboedrischen Karbonate mit Steinsalz und Pyrit als verwandt angesehen werden. Zudem zeigt sich, daß in den Achsenverhältnissen verschiedenster Substanzen merkwürdige Analogien vorhanden sind.

Rhomboedrische, trigonale und hexagonale Kristalle besitzen zum Beispiel oft ein Achsenverhältnis $a : c$, das in einfacher Beziehung zu Verhältnissen im Würfel steht. (*Rinne, Beckenkamp.*) Es werden Zahlen wie $1 : 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1 : 1,632$ neben Zahlen wie $1 : \sqrt{\frac{2}{3}} = 1 : 0,816$ oder $1 : \sqrt{\frac{3}{2}} = 1 : 1,225$ in ganz verschiedenen Verbindungstypen nahezu erreicht. *Rinne* hat beispielsweise folgende drei isotype Reihen (Tab. 86, S. 634) zusammengestellt.

Es war in erster Linie der russische Mineraloge *Fedorow*, der, bevor Experimentaluntersuchungen über die Strukturen möglich waren, den Satz aufstellte, daß es im Grunde nur wenige Haupttypen der Struktur gebe, die lediglich individuell modifiziert seien. Die Verwandtschaft der Kristallarten mußte er aus ihrer äußeren Morphologie, das heißt der Art und Kombination der Wachstumsformen erschließen. Bevor wir ihm daher folgen können, müssen wir zu ergründen versuchen, welche Beziehungen zwischen Struktur und Wachstum, Struktur und natürlicher Flächenbegrenzung einer Kristallart vorhanden sind.

Tabelle 86. Beziehungen hexagonaler Achsenverhältnisse zu kubischen Größen

1. Magnesiumtypus

Magnesium	Mg	$a:c = 1:1,628 \neq (0001)/(10\bar{1}1) = 61^\circ 59'$
Beryllium	Be	$a:c = 1:1,5802$ " "
Kobalt	Co	$a:c = 1:1,633$ " "
Iridosmium	(Ir, Os)	$a:c = 1:1,6288$ " "
Zinkoxyd	ZnO	$a:c = 1:1,608$ " "
Berylliumoxyd	BeO	$a:c = 1:1,6305$ " "
Wurtzit	ZnS	$a:c = 1:1,638$ " "
Greenockit	CdS	$a:c = 1:1,6218$ " "
Magnetkies	FeS	$a:c = 1:1,6502$ " "
Covellin (pseudo-hex.)	CuS	$a:c = 1:1,5888$ " "
Jodsilber	AgJ	$a:c = 1:1,6392$ " "
Eis	H ₂ O	$a:c = 1:1,617$ " "
Tridymit (oberhalb 130°)	SiO ₂	$a:c = 1:1,6530$ " "
Jodcadmium	CdJ ₂	$a:c = 1:1,5940$ " "
Bleijodid	PbJ ₂	$a:c = 1:1,6758$ " "
Karborund	CSi	$a:c = 1:1,6324$ " "
Kupferglanz (pseudo-hex.)	Cu ₂ S	$a:c = 1:1,6707$ " "
Chrysoberyll (pseudo-hex.)	BeAl ₂ O ₄	$a:c = 1:1,6231$ " "

2. Arsentypus

Arsen	As	$a:c = 1:1,4025 \neq (\bar{1}101)/(10\bar{1}1) = 94^\circ 56'$
Antimon	Sb	$a:c = 1:1,3236$ " "
Wismut	Bi	$a:c = 1:1,3035$ " "
Tellur	Te	$a:c = 1:1,3298$ " "
Selen	Se	ähnlich Tellur
Eisenglanz (Hämatit)	Fe ₂ O ₃	$a:c = 1:1,3655$ " "
Korund	Al ₂ O ₃	$a:c = 1:1,3652$ " "
Chromoxyd	Cr ₂ O ₃	$a:c = 1:1,3778$ " "
Brucit	Mg(OH) ₂	$a:c = 1:1,5208$ " "
Pyrochroit	Mn(OH ₂)	$a:c = 1:1,3999$ " "
Kaliumbromat	KBrO ₃	$a:c = 1:1,357$ " "

3. Quarztypus

Quarz	SiO ₂	$a:c = 1:1,0999 \neq (\bar{1}101)/(10\bar{1}1) = 85^\circ 45'$
Zinnober	HgS	$a:c = 1:1,1453$ " "

4. Wachstum und Auflösung der Kristalle

a) Wachstum; morphologische Gesetze

Es sind die Vorgänge des Wachstums und der Auflösung, die uns zeigen, wie eine Kristallart aus einer homogen isotropen Phase entsteht oder in eine solche rückverwandelt wird. Homogene Lösungen, Schmelzen oder Dämpfe, die zur Kristallbildung noch nicht befähigt sind, werden

als ungesättigt bezeichnet. Eine Lösung, die unter gegebenen Bedingungen mit einer Kristallart sich im Gleichgewicht befindet, heißt an dieser Kristallart gesättigt. Die dazugehörige Konzentration in der Lösung, der Schmelze oder dem Dampf nennt man die Sättigungskonzentration unter den gegebenen Bedingungen. Sie heißt auch Löslichkeit der Kristallart in dem in Frage stehenden Lösungsmittel.

Wir wollen die Lösung, Schmelze oder den Dampf kurzweg als molekular disperse Phase bezeichnen im Gegensatz zu den Kristallen, wo von Einzelmolekeln, die sich frei bewegen können, keine Rede mehr ist. Es ergibt sich dann, daß die Löslichkeit oder Sättigungskonzentration einer gegebenen Kristallart von den äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck, sowie von der Zusammensetzung der molekular dispersen Phase abhängig ist. Wird die Konzentration an kristallisationsfähigen Molekeln in einer Lösung größer als die Sättigungskonzentration, so kann die betreffende Substanz auskristallisieren. Sie wird das tun, wenn sich das stabilere Gleichgewicht sofort einstellt. Da die Sättigungskonzentration eine Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung ist, können vorher ungesättigte, molekular disperse Phasen durch Änderung dieser Faktoren gesättigt werden und Kristalle ausscheiden. Umgekehrt ist es möglich, daß durch Änderungen im entgegengesetzten Sinne eine gesättigte Lösung ungesättigt wird und vorhandene feste Phasen auflöst. Die betreffenden Sättigungs-, beziehungsweise Löslichkeitskonzentrationen scheinen skalare Eigenschaften der Substanz zu sein (*J. J. P. Valetton*), sofern wenigstens der Kristallgröße mikroskopische bis makroskopische Dimensionen zukommen.

Der Kristallisationsvorgang selbst muß vom molekular-kinetischen Standpunkte aus betrachtet werden. In der ungesättigten Lösung stellt sich zwischen den verschiedenen Molekelarten ein dynamisches Gleichgewicht ein. Ionen oder Moleküle können sich vorübergehend koppeln und Ansätze zu Kristallbildung aufweisen. Aber die so entstehenden Gebilde sind über eine gewisse Größe hinaus nicht beständig, sie zerfallen wieder. Erst wenn die Sättigungskonzentration erreicht ist, werden die Aggregatbildungen beständig. Von jetzt ab müssen wir zwischen zwei Erscheinungen unterscheiden: 1. der Bildung von Kristallkernen oder Kristallkeimen und 2. dem Wachstum dieser Kerne.

Wir nehmen an, die spontane Kristallbildung habe beim Erreichen der Sättigungskonzentration nicht eingesetzt, es sei zunächst eine wenn auch schwach übersättigte Lösung entstanden. Je nach der Beweglichkeit der Molekeln und dem Zustand der Lösung werden in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit eine größere oder kleinere Zahl von Molekeln, beziehungsweise Ionen aufeinanderprallen oder eine derartige Konstellation zueinander erlangen, daß ihre Aggregation zu einem Kristallkeim

möglich wird. Die Zahl der neugebildeten Kristallkerne (oder Kristallkeime) in der Volumeinheit und Zeiteinheit heißt Kernzahl.

Wir können sie natürlich nicht unmittelbar feststellen. Erst wenn die Kerne zu Dimensionen angewachsen sind, die ultramikroskopisch oder mikroskopisch sichtbar werden, ist ihre Zahl bestimmbar. Durch die Zahl der zum Wachstum befähigten Kristallkeime erhält die Kristallisation bereits ihren bestimmten Charakter. Werden viele derartige Kristallkeime gebildet, so verteilt sich die auskristallisierende Substanz auf viele Zentren; die Einzelkristalle bleiben relativ klein, es entsteht ein feinkörniges Aggregat oder ein feinkörniger (feinnadeliger usw.) Niederschlag. Werden hingegen wenige Kristallkeime gebildet oder sind einzelne davon für das Weiterwachstum in besonders günstiger Lage (vermögen sie sogar kleinere, noch bewegliche Kristallkeime anzulagern), so entstehen relativ wenige, aber große Kristalle. Dieses Anwachsen ist der zweite in Betracht zu ziehende Vorgang. Wir können ihn auch verfolgen, wenn ein bereits zu makroskopischen Dimensionen ausgewachsener Kristall in eine gesättigte, beziehungsweise übersättigte Lösung gebracht wird.

Durch dieses molekulare Wachstum entsteht, wie uns die Erfahrung zeigt, schließlich ein konvex polyedrisches Kristallindividuum, das von ebenen Flächen begrenzt ist. Es sind die so gebildeten Wachstumsflächen, die im großen und ganzen dem Rationalitätsgesetz gehorchen, das Seite 81 ff. erläutert wurde. Sie lassen sich zu Formen vereinigen, welche in Kombination die äußere Gestalt eines frei entwickelten Kristalls bestimmen.

Die Fragestellung wird nun eine doppelte.

1. Wie entstehen Flächen als Begrenzungs-elemente, und welches sind die bei bestimmter Kristallart in dieser Hinsicht ausgezeichneten Flächenlagen?
2. Wie geschieht das Weiterwachsen von einer gegebenen Flächenkombination aus?

Da die zweite, der experimentellen Untersuchung zugängliche Frage leichter zu beantworten ist, wollen wir uns zuerst mit ihr beschäftigen.

Schon das Studium der natürlich gewachsenen Kristalle zeigt uns, daß es Flächenlagen gibt, die während des ganzen, ins sichtbare Gebiet fallenden Wachstumsprozesses als solche erhalten blieben. Isomorphe Schichtung, oberflächliche Bedeckung mit Unreinigkeiten lassen ja verschiedene Stadien des Wachstums auch im fertigen Kristall erkennen. Die Kristallisationsversuche demonstrieren gleichfalls, daß häufig die Kristallindividuen in dem Moment, wo sie sichtbar werden, gleich beschaffen sind wie später, nachdem sie an Masse und Volumen zugenommen haben. Die Form ist sich ähnlich geblieben. Jede Fläche hat während des Wachstums parallel zu sich neue Schichten angelagert.

Wir können daher direkt von einem Flächenwachstum sprechen und meinen damit die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung der Normalen zu der Fläche¹⁾.

Experimentelle Untersuchungen zeigen aber auch, daß, wie schon Seite 10 gefolgert wurde, diese Verschiebungsgeschwindigkeiten der Flächen verschieden sind. Nennen wir sie auf die Flächennormalen bezogen kurzweg Wachstumsgeschwindigkeiten, so gilt folgender, den vektoriellen Charakter des Prozesses kennzeichnender Satz:

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist für kristallographisch ungleichwertige Richtungen verschieden, für kristallographisch gleichwertige Richtungen unter sonst gleichen Verhältnissen gleich.

Wir denken uns nun, um ein Beispiel zu fixieren, einen tetragonal holoedrischen Kristall, begrenzt von einem tetragonalen Prisma I. Stellung, einem tetragonalen Prisma II. Stellung und einem ditetragonalen Prisma. Die gleichwertigen Flächen werden gleiche, die ungleichwertigen ungleiche Wachstumsgeschwindigkeiten aufweisen.

Wir betrachten einen Schnitt senkrecht zur *c*-Achse, einen Schnitt also, der alle Normalen dieser Flächen enthält. Der Kristall werde in eine Lösung gebracht, in der die Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen sich zueinander verhalten wie die Normalenstrecken $OZ_1 = OZ_5$, $OZ_2 = OZ_4$, OZ_3 der Fig. 525. Die Flächen verschieben sich also in gleichen Zeiten parallel nach außen im Verhältnis dieser Geschwindigkeiten. Das Prisma I. Stellung hat die größte, das Prisma II. Stellung die kleinste Geschwindigkeit.

In Fig. 525 sind für einige Zeitintervalle die neuen Flächenlagen angegeben. Man sieht, wie das Flächenstück der am raschesten wachsenden Fläche immer kleiner und kleiner wird, bis die Fläche in der II entsprechenden Zeit vollständig verschwunden und an ihre Stelle eine Kristallkante getreten ist. Die Fläche des tetragonalen Prismas II. Stellung nimmt im Verhältnis zu den Flächen des ditetragonalen Prismas stärker an Ausdehnung zu, ohne aber jene zu verdrängen. Die schließlich vorhandene Kristallform ist somit unter allen Umständen von Flächen mit relativ kleinen Wachstumsgeschwindigkeiten begrenzt. Flächen mit großer Wachstumsgeschwindigkeit treten nicht längere Zeit als natürliche Begrenzungselemente auf. Sind sie einmal gebildet, so verschwinden sie im Laufe des Wachstums wieder. Eine natürliche, durch Wachstum entstandene Flächenkombination zeigt somit immer die Richtungen relativer Minima von Wachstumsgeschwindigkeiten an.

¹⁾ Im Gegensatz zu Ansichten, die Volmer neuerdings geäußert hat, muß betont werden, daß es prinzipiell genügt, dieses Wachstum senkrecht zur Fläche zu betrachten und die Flächenausdehnung als Sekundärerscheinung anzusehen.

Die Punkte 2, 2, 2; 3, 3, 3 usw. stellen Schnitte der Kristallkanten mit der Zeichnungsebene dar. *Groß* bezeichnete die Verbindungslinien gleicher Schnittpunkte, also die Linien 2—2—2—2; 3—3—3—3 usw. als Gratbahnen. Bleiben bei bereits mit Flächen begrenztem Ausgangskörper die Wachstumsgeschwindigkeiten konstant, so sind diese Gratbahnen gerade Linien. Eine Fläche verschwindet im Verlauf des Wachstums, wenn die sie begrenzenden Gratbahnen nach außen konvergieren. Das gilt beispielsweise für das Flächenstück $A_3 A_4$ des tetragonalen Prismas I. Stellung. Das ditetragonale Prisma würde im weiteren Verlaufe des Wachstums trotz größerer Geschwindigkeit gegenüber dem tetragonalen Prisma II. Stellung nicht verschwinden, weil die Gratbahnen nach außen divergieren. Das Auftreten einer oder mehrerer Flächenformen beim Wachstum hängt somit nicht nur von den absoluten Beträgen der Wachstumsgeschwindigkeiten ab, sondern auch von ihren Verhältnissen in verschiedenen Richtungen und den Neigungswinkeln dieser Richtungen. Immer jedoch müssen in diesen Richtungen Geschwindigkeitsminima vorhanden sein.

Im einzelnen ist das derartige Wachstum eines Kristalles ein sehr komplizierter Prozeß. Um den Kristall bildet sich eine Oberflächenschicht, die in gewissem Sinne eine Mittelstellung zwischen Kristall und Lösung einnimmt. Dieser Oberflächenschicht wird eine um so größere Bedeutung zukommen, je kleiner der Kristall und je ruhiger die Lösung ist. In der übersättigten Lösung findet nach den Oberflächenschichten hin ein beständiger Diffusionsstrom statt. Da die Einordnung der Partikelchen aus der Oberflächenschicht in das Kristallgebäude verhältnismäßig rasch erfolgt, erscheint uns dann das Kristallwachstum als reiner Diffusionsprozeß. Ist ein Kristall von nur einer Flächenform begrenzt und O die Oberfläche, so ergibt sich nach der Diffusionsformel die Gewichtszunahme in der Zeiteinheit¹⁾ zu

$$\frac{dx}{dz} = kO(C - C_0).$$

In dieser Formel ist C die Konzentration der Lösung, C_0 die der Grenzschicht; k ist eine Konstante, die von der Beschaffenheit der Oberflächenschicht, d. h. beispielsweise ihrer Dicke, sowie der vektoriellen Geschwindigkeit abhängig ist. In k kommt die Eigenart der Fläche zum Ausdruck; die Diffusionsformel selbst umfaßt das eigentliche Problem der Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeiten von der Richtung nicht. Die Dicke der Schicht und damit auch k werden bereits durch den in der Lösung herrschenden Bewegungszustand, in Experimenten also durch die Rührgeschwindigkeit beeinflusst. Es ergibt sich daraus, daß in allen praktisch wichtigen Fällen der Wachstumsvorgang nicht nur von den individuellen Konstanten der Wachstumsgeschwindigkeiten, sondern auch von der Art der Materialzufuhr, den Diffusionsströmen usw. abhängig ist. Erfolgt die Materialzufuhr zu rasch, so entstehen oft skelettartige, dendritische, gestrickte Gebilde. Die Flächen vermögen sich nicht auszugestalten. Übersteigt in einer Schmelze die Kristallisationswärme die Wärmeabgabe der Abkühlung nahezu, so bilden sich rundliche oder sehr flächenreiche Kristalle. Bei sehr langsamer Materialzufuhr ist die Flächenselektion am ausgesprochensten. Die Art, in der diese erfolgt, ist also von großer Bedeutung.

Eine Folge davon sind auch die Verzerrungen. Trotz gleichem Wert der Wachstumsgeschwindigkeiten gleichwertiger Flächen kann das reelle Wachstum ein verschiedenes sein, abhängig von der möglichen Materialzufuhr. Die Richtungen der Wachstumsminima bleiben unverändert; der Ansatz von Stoff ist aber verschieden groß. Die Flächen einer Form besitzen dann zum Schluß nicht die gleiche Zentraldistanz. Die günstig gelegenen Flächen sind weiter nach außen gewandert als die

¹⁾ dx = Gewichtszunahme für eine sehr kleine Zeitänderung dz ; $\frac{dx}{dz}$ = Differentialquotient.

ungünstig gelegenen. Der Kristall erscheint der in üblicher Weise gezeichneten Idealgestalt gegenüber verzerrt. Daß die Konstanz der Richtungen, die sich als Winkelkonstanz der Flächen zu erkennen gibt, die Gesetzmäßigkeiten auch in diesen von Natur aus häufigeren Fällen erkennen läßt, ist bereits früher erwähnt worden.

Dadurch, daß den ungleichartigen Flächennormalenrichtungen verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten zukommen, findet beim Kristallwachstum eine Flächenselektion statt. Die Tatsache, daß die Kristalle im allgemeinen von einer endlichen, kleinen Zahl von Flächen umgrenzt sind, ließe sich somit folgendermaßen erklären: Alle an einem Kristall denkbaren Flächenneigungen, oder doch diejenigen, welche Netzebenen entsprechen, besitzen eine Verschiebungsgeschwindigkeit, die als Wachstumsgeschwindigkeit der Flächennormalen in Rechnung kommt. Tragen wir von einem Punkte aus nach allen Richtungen die zugehörigen Geschwindigkeiten als Strecken ab (Vektorenfigur), so läßt sich nach dem in Fig. 525 erläuterten Prinzip angeben, welche Flächen die Umgrenzung bedingen, sofern zu Beginn des Wachstums alle Neigungen vorhanden waren. Eine um so stärkere Selektion würde stattfinden, je ausgesprochener die Minima sind, in deren unmittelbaren Umgebung Geschwindigkeitsmaxima auftreten.

Als Endkörper des Wachstums in einer bestimmten Lösung müßte man diejenige Form bezeichnen, welche beim Einsetzen in die übersättigte Lösung weiterwächst, ohne ihren Flächenbestand bei im übrigen konstanten Bedingungen zu vermehren oder zu verringern. Die Gratbahnen divergieren dann nach außen. Man kann den Begriff auch enger fassen und verlangen, daß die Gesamtform beim Wachstum sich ähnlich bleibt (*Groß*). Durch den Endkörper ist die Wirkung einer Lösung auf die Wachstumserscheinungen definiert. Er läßt sich nach *Valeton* auch in einfacher Weise bestimmen, wenn man die reziproken Wachstumsgeschwindigkeiten abträgt.

Wenn während des ganzen Wachstumsprozesses die Geschwindigkeiten konstant geblieben sind, so geben die Zentraldistanzen der vorhandenen Flächen, das heißt die Entfernungen der Flächen vom Kristallkeimpunkte aus, direkt die Verhältnisse der reellen Wachstumsgeschwindigkeiten. Etwas Schwierigkeiten besitzt bei derartigen Messungen oft die Bestimmung des Keimpunktes oder Ursprungspunktes (Urpunktes). Bei Kristallen, die frei schwebend gebildet

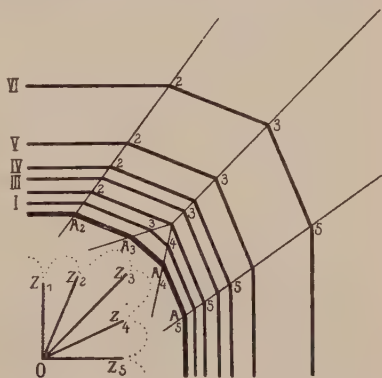


Fig. 525. Schnitt durch einen wachsenden Kristall (nach *Groß*).

werden, wird man diesen Punkt mit dem Schwerpunkt, beziehungsweise — bei nicht verzerrten Kristallen — dem Zentralpunkt zusammenfallend ansehen müssen. Bei auf einer Fläche aufgewachsenen Kristallen wird der Keimpunkt im allgemeinen auf der Auflagerungsfläche in deren Zentrum anzunehmen sein.

Meistens interessieren uns nicht die absoluten Zentraldistanzen, sondern die relativen Werte der Wachstumsgeschwindigkeit. Um diese zu erhalten, dividiert man die gemessenen Werte durch die Größe des Radius einer mit dem Kristall inhaltsgleichen Kugel.

Daß man dabei für den gleichen Fundort trotz verschiedener Kristallgröße oft ganz übereinstimmende Resultate bekommen kann, mag ein von *Neugebauer* angeführtes Beispiel zeigen. Zwei Orthoklase von 29,1 und 4,17 cm³ Inhalt zeigten für $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 201 \rangle$ folgende gemessene Zentraldistanzen (Zd.), aus denen sich die relativen Zentraldistanzen (Rel. Zd.) berechneten.

	Zd.		Rel. Zd.	
	V = 29,1	V = 4,17	Rad. = 1,9074	Rad. = 0,9387
(010)	1,275 cm	0,660 cm	0,668	0,661
(001)	1,170 cm	0,615 cm	0,616	0,616
(201)	2,560 cm	1,285 cm	1,342	1,284

Virtuelle Flächen (*Becke, Johnsen*) sind Ebenen, die man sich als Tangentialebenen an die Kanten und Ecken des Kristalles gelegt denken kann. Wir haben beispielsweise gesehen, daß in der Fig. 525 die Fläche des tetragonalen Prismas I. Stellung bei II verschwindet und einer Kante Platz macht. Die virtuelle Fläche (110) wäre jetzt die Tangentialebene an diese Kante, und ihre virtuelle Zentraldistanz ließe sich messen. Ist die Fläche früher vorhanden gewesen und zu irgend einer unbekannten Zeit des Wachstums verschwunden, so muß ihre Wachstumsgeschwindigkeit gleich oder größer gewesen sein als die jetzige virtuelle Zentraldistanz.

Die einzige Aufgabe des Kristallographen würde von diesen Gesichtspunkten ausgehend darin bestehen, die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Richtung festzustellen. Er käme durch ein Studium der Kristalle etwa zu folgender Arbeitshypothese.

Die absoluten Größen der Wachstumsgeschwindigkeiten können nicht nur von der Mineralart abhängige Konstanten sein. Sonst müßte ja jede Kristallart (von den Verzerrungen abgesehen) bei bestimmter Größe von einem gleichen Flächenkomplex umgeben sein. Daß das nicht zutrifft, wurde schon mehrfach erwähnt. Die auf Seite 22 zusammengestellten verschiedenen Ausbildungsweisen des Calcites sind der sprechendste Beweis dafür. Allerdings zeigen statistische Untersuchungen, auf die noch zurückzukommen sein wird, daß jede Kristallart nur eine relativ geringe Anzahl von Flächen besitzt, die als häufigere und die

Gestalt bedingende Wachstumsflächen auftreten. Das ließe sich folgendermaßen formulieren:

Währenddem die Richtungen der Minima von Wachstumsgeschwindigkeiten individuelle Konstanten einer Kristallart sind, variieren die absoluten Werte und infolgedessen deren Reihenfolge (geordnet nach zunehmender Größe der Geschwindigkeit) mit Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Lösungen.

Wird durch den ersten Umstand die allgemeine Morphologie einer Kristallart bestimmt, so erzeugt die Abhängigkeit von den äußeren Faktoren die verschiedenen Habitus und Trachten.

Tertsch definierte die Kristalltracht als die Summe bestimmter Flächenarten und ihrer charakteristischen Ausbildungsweise, hervorgerufen durch die Reaktion des wachsenden Kristalles auf die seine Bildung begleitenden chemischen und physikalischen Umstände. Vielleicht erweist es sich in Zukunft als zweckmäßig, zwischen Verzerrung, Habitus und Tracht eine feinere Unterscheidung zu machen. Als Verzerrung würde man die der Symmetrie nicht entsprechenden Ausbildungsweisen bezeichnen, die das Resultat der mehr oder weniger zufälligen äußeren Beschränkungen und Begünstigungen der Materialzufuhr, bzw. Wärmeströmung sind. Kristallhabitus und Tracht wären die Folge der gesetzmäßigen Beeinflussung der Wachstumsminima durch die physikalisch-chemischen Größen. Die Tracht ist durch die Formenkombination bestimmt, der Habitus betrifft die Ausbildung, charakterisiert durch die Flächengröße. Die Kombinationstracht Würfel + Oktaeder kann z. B. im oktaedrischen (Oktaeder vorwiegend), würfeligen (Würfel vorherrschend) oder kubooktaedrischen (beide Formen im Gleichgewicht) Habitus auftreten. Ein von Prisma und Basispinakoid begrenzter hexagonaler Kristall kann blätterigen, isometrischen oder stengeligen Habitus aufweisen usw. Im nachfolgenden werden indessen die beiden Ausdrücke Habitus und Tracht, wie es bis heute üblich war, noch mehr oder weniger synonym gebraucht.

Der Mineraloge weiß, daß manche Habitusbilder für bestimmte Fundorte direkt typisch sind, daß man oft an der Ausbildungsweise der Kristalle die Herkunft erkennen kann. Hier zeigt sich der Einfluß der örtlich wechselnden Faktoren (Temperatur, Druck, Zusammensetzung der Lösungen). In anderen Fällen ist eine gewisse Habitusübereinstimmung für einen größeren Bereich von Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen charakteristisch, so daß bereits unter ähnlichen Bedingungen das Mineral in der gleichen Ausbildungsweise erscheint.

Kalifeldspat, das monokline Mineral von der Zusammensetzung $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{K}}^{\text{Al}}$, tritt beispielsweise in den Zerrklüften der Alpen, wo es aus wässerigen, erhitzten Lösungen gebildet wurde (hydrothermal), meistens auf in der Form der Fig. 219 Seite 199, also mit den Formen $\langle 110 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle \bar{1}01 \rangle$; seltener und nur untergeordnet sind $\langle 130 \rangle$ und $\langle 010 \rangle$ vorhanden. Es wird in dieser Ausbildung Adular genannt. In den Pegmatiten und den Drusenhöhlen von Graniten findet man dagegen vorwiegend eine der Fig. 218 auf Seite 199 entsprechende Ausbildung. $\langle 010 \rangle$ ist nun eine durchaus

wichtige Fläche. $\langle \bar{2}01 \rangle$, $\langle 021 \rangle$, $\langle 11\bar{1} \rangle$ sind nicht selten. Manchmal, besonders in Gesteinen (Granit, Quarzporphyre usw.), ist der Habitus insofern abweichend, als $\langle 001 \rangle$ und $\langle 010 \rangle$ die stärkst entwickelten Flächen darstellen (Streckung nach der *a*-Achse). Dies ist der sogenannte gemeine Orthoklas.

Der Kalifeldspat in jungvulkanischen Gesteinen, mit meist glasigem Aussehen und oft auch anderer optischen Orientierung (siehe Seite 389), ist nicht selten tafelig nach $\langle 010 \rangle$ (wie Fig. 220 zeigt) oder tafelig nach der Basis. Er wird Sanidin genannt. Man erkennt hier auch, wie die Namengebung in der Mineralogie wenig einheitlich ist. Adular, Sanidin, Orthoklas sind nur verschiedene Habitusentwicklungen ein und derselben Kristallart, die hier im Gegensatz zur üblichen Gepflogenheit verschiedene Namen erhalten haben.

Experimentelle Untersuchungen bestätigen die Abhängigkeit der Flächenentwicklung von der Zusammensetzung der molekulardispersen Phase, aus der sich die Kristalle bilden, sowie von der Temperatur und eventuell vom Druck.

Steinsalz (NaCl) kristallisiert beispielsweise aus reinen wässrigen Lösungen ausschließlich als Würfel aus. Bei Harnstoffzusatz (der gleichzeitig die Löslichkeit von NaCl erhöht) bildet sich auch das Oktaeder. Bei konstantem Harnstoffgehalt ist das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten von Oktaeder und Würfel in wenig übersättigten Lösungen konstant. Mit zunehmendem Harnstoffgehalt ändert es sich gesetzmäßig zugunsten geringerer Wachstumsgeschwindigkeit des Oktaeders (*Fastert*).

Die Untersuchungen von *Marc* haben ferner noch eine allgemeine Beziehung enthüllt. Es hat sich herausgestellt, daß die Trachten- und Habitusbeeinflussung durch Lösungsgeossen besonders groß ist, wenn die betreffenden Stoffe (z. B. Farbstoffe) vom Kristall adsorbiert werden. Es hängt dies natürlich mit der Existenz der an der Kristallfläche haftenden Adsorptionsschicht zusammen. Die adsorbierten Stoffe üben eine bremsende Wirkung auf das Wachstum aus, die wie die Adsorption selbst eine Funktion der Flächenrichtung ist.

Eine derartige phaenomenologische Betrachtungsweise kann als rein kinematisch-geometrische bezeichnet werden. So wichtig sie ist und so notwendig sie zur Erläuterung der Flächenselektion bleibt, einzig wirksames, die Kristallgestalt bedingendes Prinzip kann sie nicht sein.

Zunächst ist die Grundvoraussetzung, daß jeder Flächenneigung oder doch jeder rationalen Flächenlage eine parallele Verschiebungsgeschwindigkeit zukomme, falsch. *Miers* konnte dartun, daß Flächen mit hohen Indizes, sogenannte Vizinalflächen, beim Wachstum oft ihre Lage ändern. Diese Flächen verschieben sich also gar nicht parallel zu sich, die Flächenneigungen sind nicht beständig. Auch wenn man eine beliebige, künstliche Fläche anschleift und den angeschliffenen Kristall in eine gesättigte Lösung bringt, verschiebt sich die Fläche im allgemeinen nicht parallel zu sich selbst, sondern bedeckt sich mit Subindividuen oder erzeugt neue Flächenneigungen. Eine Kristallkugel, an der theoretisch alle Flächenneigungen vorhanden sind, wächst nicht so, daß zuerst ein außerordentlich komplexes Polyeder entsteht, das durch Selektion sich vereinfacht. Es treten sofort bestimmte ausgezeichnete Flächenlagen auf, während andere nie reell werden. Das alles zeigt uns, daß durch die Beantwortung der zweiten Frage von Seite 636 die erste

Frage noch nicht beantwortet ist. Auch würde die kinematische Betrachtungsweise nicht verstehen lassen, warum Flächen spontan neu gebildet werden.

Die Experimente mit den Kugeln zeigen, daß jeder Kristall das Bestreben hat, ebene Grenzflächen zu entwickeln, und zwar Grenzflächen bestimmter Lage. Es gibt für jede Kristallart nur eine endliche Anzahl von Flächennormalenrichtungen, denen die Eigenschaft zukommt, daß senkrecht darauf stehende Flächen beim Wachstum sich parallel verschieben. Zwischen solchen Wachstumsflächen können Neigungen vorhanden sein, die beim Wachstum nicht konstant bleiben, jedoch um gewisse Mittellagen oszillieren. Es können aber auch dazwischen gelegene Richtungen überhaupt nie als natürliche Flächennormalen in Erscheinung treten. Wir sind so gezwungen, den Flächen neben der Verschiebungsgeschwindigkeit (Wachstumsgeschwindigkeit) eine zweite Größe zuzuordnen, die wir etwa als Persistenzfaktor (Beharrungsfaktor) oder Stabilitätsfaktor bezeichnen können. Die Verhältnisse der Wachstumsgeschwindigkeiten bilden dann nur das regulierende Prinzip, das unter den reellen Wachstumsflächen bei gegebenen äußeren Bedingungen eine weitere Selektion schafft. Die Entstehung und Anlage der in Frage kommenden Flächen ist als primärer Vorgang besonders zu bewerten. Wir könnten etwa versuchsweise jeder überhaupt möglichen, natürlichen Begrenzungsfläche eine bestimmte Wahrscheinlichkeit des Auftretens zuschreiben und so eine zweite Vektorenfigur erhalten, die mit derjenigen der Geschwindigkeiten zu kombinieren ist.

Studieren wir die wachstumsmorphologischen Verhältnisse einer Kristallart, so liegt uns das Ergebnis beider Faktoren vor. Ein Gesamtbild werden wir aber auch hier nur durch statistische Untersuchungen erhalten, indem wir zahlengemäß nachprüfen, ob eine gegebene Form an der betreffenden Kristallart häufig oder selten auftritt.

Es können dabei, um über die Wichtigkeit einzelner Formen oder Kombinationen Aufschluß zu erlangen, verschiedene Wege eingeschlagen werden, und im allgemeinen wird nur bei Berücksichtigung aller Vergleichsmöglichkeiten ein richtiges Gesamtbild resultieren.

1. Die reelle Häufigkeitszahl für eine Form wird bestimmt durch Untersuchung aller Individuen einer Kristallart. Die Zahl H gibt dann an, in wie vielen von 100 oder 1000 Fällen die Form beobachtet wurde. Eine Gesamtstatistik dieser Art ist jedoch für verbreitete Mineralien unmöglich. Indessen läßt sie sich annähernd für ein Vorkommen, dessen Ausbeute in wenige Sammlungen eingegangen ist, durchführen. Bei Untersuchungen dieser Art kommt das Überwiegen weniger Formen in der Mineralgestaltung recht eindringlich zum Ausdruck.

So hat beispielsweise *Zambonini* den Scheelit, $[\text{WO}_4]\text{Ca}$, von *Traversella* morphologisch genau untersucht. An den tetragonal paramorphen Kristallen wurden

16 verschiedene Formen konstatiert. An den 310 gemessenen Kristallen traten indessen nur wenige Formen mehr als einmal auf. Es waren die folgenden:

	Zahl der Individuen absolut	in % der Gesamtzahl = H
$\langle 111 \rangle$	310	100
$\langle 101 \rangle$	81	26,1
$\langle 102 \rangle$	21	6,8
$\langle 113 \rangle$	18	5,8
$\langle 001 \rangle$	10	3,2
$\langle 131 \rangle$ und $\langle 114 \rangle$ je	4	1,3
$\langle 100 \rangle$ und $\langle 338 \rangle$ je	2	0,7

Von 22 verschiedenen Kombinationen waren nur zwei häufig. In 67% der Fälle war $\langle 111 \rangle$ für sich allein vorhanden und in 19% lediglich mit $\langle 101 \rangle$ kombiniert.

2. Nicht minder wichtig ist indessen ein anderer Vergleich. Ein wohldefinierter Fundort entspricht im großen einem gewissen Komplex von Bedingungen. Es ist nun offenbar von Interesse zu sehen, ob eine Form ganz lokalen Einflüssen ihre Existenz verdankt, oder ob sie sich unter etwas verschiedenen Bedingungen, d. h. an verschiedenen Fundorten, einstellt. Wir untersuchen somit, an wie vielen verschiedenen, gut beschriebenen Fundorten eine Form auftritt. Die erhaltenen Zahlen dürfen wir nicht mit der reellen Häufigkeit verwechseln, sie haben eine ganz andere Bedeutung. Sie geben eher Auskunft über das Beharrende in der Mannigfaltigkeit. Der Ausdruck Fundortspersistenz scheint daher am Platze zu sein. Immer wieder auftretende, wenn auch bei einem Fundort an sich untergeordnete Formen erhalten erhöhte Bedeutung, wie das für die Parallelisierung mit der Struktur der Fall sein soll.

Nennen wir die Zahl, die angibt, in wie vielen von 100 Fundorten eine Form vertreten ist, F, so lassen sich nach der Größe von F die Formen nach ihrer Wichtigkeit ordnen und zu Gruppen zusammenfassen. Man kann etwa unterscheiden:

- Charakteristische Leitformen mit einem F zwischen 70 und 100.
- Charakteristische Nebenleitformen mit einem F zwischen 40 und 70.
- Charakteristische Spezialformen mit einem F zwischen 25 und 40.
- Charakteristische Ergänzungsformen mit einem F zwischen 10 und 25.
- Individuelle Formen mit einem F unter 10.

So sind vom rhombischen Schwefel (S) bis heute 50 verschiedene Formen bekannt geworden, von denen, soweit morphologische Beschreibungen einzelner Fundorte vorliegen, 23 überindividuell sind. Sie verteilen sich wie folgt auf die Kategorien a bis d.

- a) Fundortspersistente 1. Grades. Charakteristische Leitformen

F	100	91	91	77
Indizes	111	001	113	011

b) Fundortspersistent 2. Grades. Charakteristische Nebenleitformen

F	55	50	49	43	42
Indizes	110	115	101	112	010

c) Fundortspersistent 3. Grades. Charakteristische Spezialformen

F	38	36	32	27	27
Indizes	013	133	131	135	103

d) Fundortspersistent 4. Grades. Charakteristische Ergänzungsformen

F	24	24	20	19	18	15	15	13	13
Indizes	100	331	117	311	114	313	221	119	315

3. In gleicher Weise läßt sich eine Kombinationspersistenz berechnen. Die verschiedenartigen Kombinationen sind Untersuchungsobjekt. Man will feststellen, in wie vielen verschiedenen Verbandsverhältnissen eine Form konstatiert wurde. Ein gewisses Beharrungsvermögen wird somit auch hier festgestellt, so daß sich die Bezeichnung von selbst erklärt. Jeder Kombinationstypus wird nur einmal gezählt, gleichgültig, ob er vielerorts beobachtet wurde. Die zugehörigen Prozentzahlen seien P genannt.

Nach *Parker* sind beispielsweise vom tetragonalen Anatas, TiO_2 , 159 verschiedene Kombinationen von 95 verschiedenen Formen bekannt geworden. Jedoch nur 13 Formen treten, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, in mehr als 10% der Kombinationen auf.

Anatasformen nach Kombinationspersistenzzahlen (P) geordnet

Form	111	001	011	117	113	010	110	115	1.5.19	112
P.	81,2	50,0	48,4	36,5	31,5	25,8	21,7	17,6	15,7	14,5
Form	335	031	017	021	221	352	013	114	133	116
P.	14,5	12,0	10,1	8,8	6,9	6,9	6,3	5,7	5,7	5,0
Form	119	225	223	331	081	337	071	4.39.6	014	0.5.19
P.	4,4	3,8	3,8	3,8	3,1	3,1	2,5	2,5	1,9	1,9
Form	0.13.2	1.1.10	229	15.15.8	1.2.10	1.21.3	1.1.40	1.1.28	1.1.14	118
P.	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,3	1,3	1,3	1,3
Form	5.5.29	227	3.5.20	139	Alle übrigen Formen haben eine					
P.	1,3	1,3	1,3	1,3	P-Persistenzzahl unter 1					

Derartige Untersuchungen lassen nicht allzu selten noch weitere Gesetzmäßigkeiten erkennen. So sind beim Anatas Kombinationen, an denen sich mehr als 6 Formen beteiligen, relativ selten. Am häufigsten sind Kombinationen von 3, 4 oder 5 Formen. Eine Häufung der Formen findet also nur unter speziellen Bedingungen des Wachstums statt.

Es lassen sich dann auch die Kombinationen zu gewissen Gruppen zusammenfassen, wobei weitere statistische Untersuchungen zeigen, ob gewisse Formen vorzugsweise miteinander oder statteinander auftreten.

Die H-, F- und P-Zahlen werden auf so verschiedene Weise gewonnen, daß a priori zwischen ihnen kein engerer Parallelismus zu erwarten ist. Im einzelnen ist er auch nicht vorhanden, wohl aber im großen und ganzen. Es treten im allgemeinen die gleichen Formen in bezug auf H, F und P bei ein und derselben Kristallart hervor.

So findet man bei Schwefel folgende Zahlenserien, wobei die überindividuellen Formen nun nach Zonen geordnet sind:

	Zonen [110]											
	111	113	001	110	115	112	331	117	114	221	119	335
Fundortspersistenz F	100	91	91	55	50	43	24	20	18	15	13	5
Kombinationspersistenz P	98	87	77	64	63	50	24	27	22	10	17	3

	Zonen [100]			Zonen [010]			Zonen [310]			Zonen [130]		
	011	010	013	101	103	100	133	131	135	311	313	315
Fundortspersistenz F	77	42	38	49	27	24	37	32	27	19	15	14
Kombinationspersistenz P	78	63	44	53	31	33	49	40	39	19	15	17

Ordnet man die Anatasformen nach den F-Werten, so ergibt sich nachstehende Reihenfolge:

Form	111	001	011	117	113	115	112	110	017	1.5.19	031	010
F-Wert	98,5	65,0	27,5	27,5	22,5	18,0	18,0	16,5	16,5	15,0	13,5	12,0
Form	021	337	013	225	0. 5. 19	116	114	014	092	1. 1. 40	1. 1. 28	
F-Wert	7,5	7,5	6,0	6,0	4,5	4,5	4,5	3,0	3,0	3,0	3,0	
Form	1.1.14	227	335	223	15.15.8	352	1.2.10	133	Alle anderen Formen			
F-Wert	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	haben F = 1,5.			

Der Vergleich mit der Zusammenstellung auf Seite 645 zeigt, daß die Formen mit F-Werten von über 10 die nämlichen sind wie diejenigen mit P-Werten über 10. Unter letzteren findet sich nur eine Form, die in der Rangordnung nach F-Werten verschwindet, nämlich $\langle 335 \rangle$. Diese Form ist lediglich aus dem Binnental bekannt geworden, woselbst sie aber sehr häufig und variabel kombiniert ist, was ihr den hohen P-Wert einträgt. Aber auch die Reihenfolge in beiden Zusammenstellungen deckt sich für die hoch persistenten Formen sehr weitgehend, indem $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ wieder zu Beginn der Liste stehen und die Bipyramiden I. Stellung in unveränderter Reihenfolge erscheinen.

Freilich ist anderseits zwischen beiden Zusammenstellungen eine Abweichung zu konstatieren, nämlich die Verschiebung der Rangordnung der Prismen. Beide sind sehr erheblich nach unten gerückt, unter Vertauschung der Reihenfolge, so daß $\langle 010 \rangle$ noch mehr als $\langle 110 \rangle$ an Prominenz eingebüßt hat.

Es gibt übrigens noch eine vierte Methode, um über die relative Wichtigkeit einer Form Auskunft zu erlangen. Man untersucht, ob eine Form konstanterweise das Kristallbild mehr beherrscht als eine andere, ob und in welchem Grade sie habitusbestimmend wirkt. Viele Flächen treten nämlich immer nur akzessorisch auf, ohne je größere Ausdehnung zu erlangen.

Die zweckmäßigste Untersuchungsmethode scheint, trotzdem sie subjektiver Natur ist, die von *Goldschmidt* vorgeschlagene zu sein. Sie besteht in folgendem. Es wird eine Dreiteilung der an den Kristallen abgebildeten Flächen vorgenommen in dem Sinne, daß stark vorherrschende Flächen in eine Kategorie, kleinere Flächen, die z. T. noch mitbestimmend

für den Habitus sein können, in eine zweite, ganz kleine Flächen endlich, die höchstens durch Häufung den Habitus in seinem Gepräge beeinflussen, in einer dritten Kategorie vereinigt werden. Von einer Form wird festgestellt, wie oft ihre Flächen in jeder dieser Kategorien zu finden sind, wobei die Summe für die erste Kategorie mit dem Gewicht 3, für die zweite mit dem Gewicht 2, für die letzte mit dem Gewicht 1 versehen wird. Die Gesamtsumme G der so erhaltenen Werte gibt ein Maß für den Anteil der Formen an der Habitusgestaltung der Kristalle.

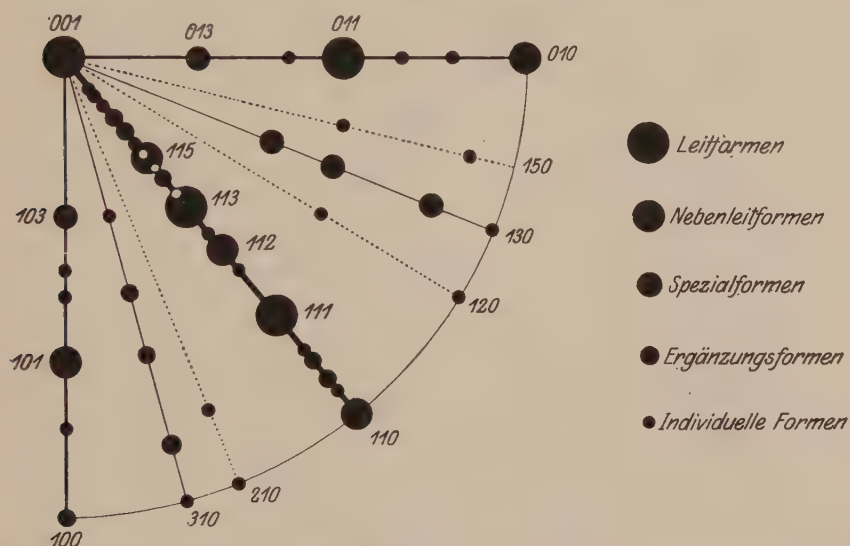


Fig. 526. Rangordnung der Flächen des rhombischen Schwefels (Fundortspersistenz). Detailbild.

Es darf nun wiederum als Erfahrungstatsache gebucht werden, daß im allgemeinen die Flächen mit hohen H-, F- und P-Werten auch diejenigen sind, die den Habitus am meisten bestimmen.

So ergeben alle diese kritisch-statistischen Untersuchungen, daß es möglich ist, ein mehr oder weniger objektives Bild für die Wichtigkeit einer Wachstumsform in der äußeren Gesamtmorphologie einer Kristallart zu erhalten. Eine Rangordnung der Flächen in bezug auf ihre Bedeutung für die Kristallisation der betreffenden Mineralart ist aufstellbar. Sie kann sich auf einen Fundort, respektive eine Bildungsweise, oder auf die Gesamtheit aller Beobachtungstatsachen beziehen. Indem man in einer stereographischen oder schematisch gnomonischen (siehe Seite 120) Projektion die Wachstumsformen einträgt und durch verschieden große Scheibchen ihre Rangordnung (nach Gruppen) verbildlicht, erhält man eine übersichtliche Darstellung der besonderen morphologischen Gesetzmäßigkeiten. In den Figuren 526—529 sind für Anatas (Rang-

ordnung nach P-Werten) und Schwefel (Rangordnung nach F-Werten) derartige stereographische Projektionen gezeichnet.

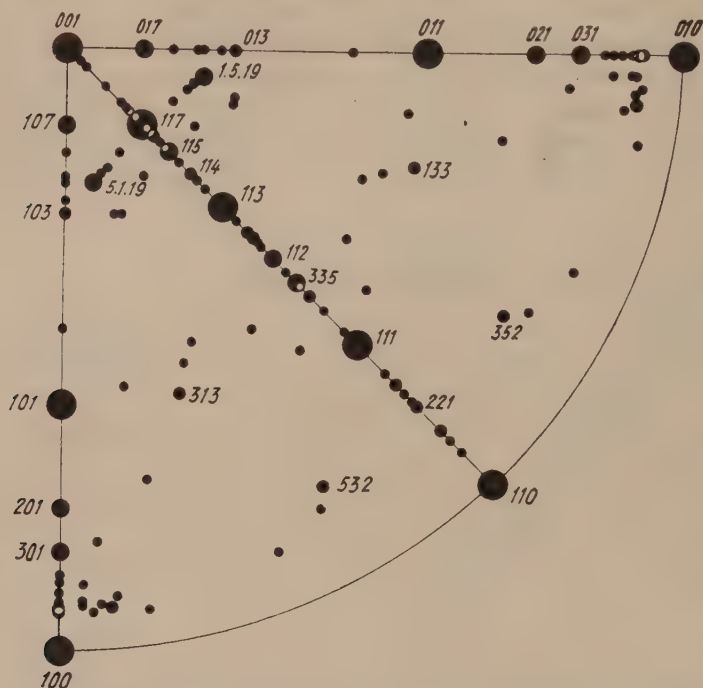


Fig. 527. Rangordnung der am Anatase auftretenden Flächen (Kombinationspersistenz). Detailbild.

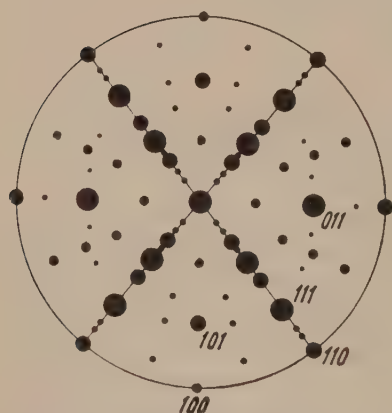


Fig. 528. Rangordnung der Formen des Schwefels (F-Werte). Übersichtsbild.

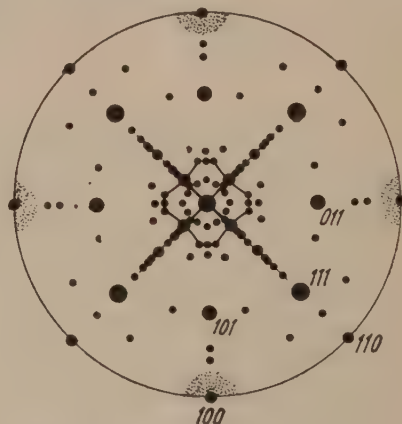


Fig. 529. Rangordnung der Formen des Anatase (P-Werte). Übersichtsbild.

In diesem Sinne ausgeführte Untersuchungen lassen erkennen, wie in der speziellen Mineralogie eingehend dargetan werden soll, daß jede Kristallart eine charakteristische morphologische Formenentwicklung

besitzt, daß aber anderseits engere morphologische Verwandtschaften zwischen manchen Kristallarten vorhanden sind, die vor verschiedenen Symmetrieverhältnissen nicht Halt machen. So ist beispielsweise zwischen dem Projektionsbild des tetragonalen Anatases und des rhombischen Schwefels eine unzweifelhafte Analogie zu erkennen. Es ist jedoch nur eine Analogie und keine Identität, der Kranz der zur Basis wenig geneigten Formen fehlt ja dem Schwefel völlig.

In dem Bestreben, ein solches morphologisches Gesamtbild zu beschreiben, stoßen wir auf eine Reihe von neuen Tatsachen, die von fundamentaler Bedeutung sind. *Goldschmidt*, *Fedorow* und *Baumhauer* haben auf manche von ihnen mit besonderem Nachdruck aufmerksam gemacht.

In einer Gesamtprojektion der Wachstumsformen einer Kristallart sind die Flächenpole ungleich verteilt. Einige wichtige Flächen stehen singulär da, das heißt, in ihrer Umgebung finden sich keine Normalenrichtungen zu häufigen Begrenzungsflächen. Solche Flächen und Formen wollen wir Singulärflächen, bezw. Singulärformen nennen. Andere wieder stehen im ausgesprochenen Verband, sei es, daß ganze Bezirke oder Zonen relativ dicht mit Polen mehr oder weniger häufiger Flächen bedeckt sind. Dann haben wir es mit Verbandsflächen zu tun, wobei öfters die besondere Flächenlage nur von untergeordneter Bedeutung ist. Die Flächen eines solchen Bezirkes oder einer solchen Zone können sich wechselseitig ersetzen oder miteinander alternieren.

Vor allem aber tritt ein Gesetz mit großer Schärfe hervor, das Gesetz der individuell charakteristischen zonalen Entwicklung. Die Hauptformen einer Kristallart gehören einer relativ kleinen Zahl einfacher Zonen an. Dabei ist naturgemäß folgendes zu bedenken. Durch eine Fläche sind unendlich viele Zonen konstruierbar. Wenn wir aber versuchen, alle oder doch alle wichtigeren Flächen auf die einfachste Art zonal zu verbinden, so sehen wir, daß das mit Hilfe weniger, unter sich selbst oft in enger Beziehung stehender Zonen möglich ist.

Betrachten wir beispielsweise die stereographische Projektion der hauptsächlichsten Formen des rhombischen Schwefels (Fig. 528), so tritt sofort deutlich hervor, daß die Zonen [110] Hauptentwicklungszonen sind, indem sie die größte Zahl wichtiger Formen umfassen (siehe dazu auch die Anordnung nach den Zonen Seite 646). Zur Ergänzung notwendig und hinreichend sind die Zonen [100] [010] [130] [310]. Nur bei Berücksichtigung ganz seltener Flächen wäre man gezwungen anzunehmen, daß auch andere Zonen wie [120] und [210] mit individuellen Flächen besetzt sein können. Daneben lassen sich naturgemäß eine ganze Anzahl von Zonen, wie [101], [111] usw. zeichnen, denen mehrere Flächen angehören, und es mag nicht immer leicht sein, die genetisch wichtigen Zonenverbände von denen zu unterscheiden, die gewissermaßen nur das Resultat geometrischer Zusammenhänge sind. Bei Schwefel ist dies noch leicht möglich, und da zum mindesten ähnliche Beziehungen an anderen Kristallarten auftreten können, sei näher darauf eingegangen.

Von den vier Leitformen des Schwefels gehören drei einer Zone an, das muß somit die Hauptzone sein; es ist [110]. Die vierte Form $\langle 011 \rangle$ läßt sich mit jeder der drei anderen Formen in zonalen Zusammenhang bringen, die Zonen [011], [100] und [211] resultieren. Welche davon die maßgebende ist, muß die weitere Untersuchung zeigen. Betrachten wir nämlich die charakteristischen Nebenleitformen, so sehen wir, daß von den fünf drei in die Hauptzone [110] fallen, von den zwei anderen jedoch eine, $\langle 010 \rangle$, in die Zone [100]. Die Zonen [011] und [211] werden noch nicht weiter ausgebaut, sie müssen somit zugunsten von [100] als zweitwichtigster Zone aufgegeben werden. Außerdem erscheint eine neue Form, $\langle 101 \rangle$; in Analogie werden wir schließen, daß sie [010] als drittwichtigste Zone hervorhebt. Bestätigt wird diese Vermutung durch die charakteristischen Spezialformen. $\langle 103 \rangle$ liegt in der Zone (001)/(101). Die Spezialform $\langle 013 \rangle$ erhöht andererseits die Bedeutung der Zone [100]. Die übrigen drei Formen des dritten Persistenzgrades liegen in keiner der bis jetzt gefundenen Zonen, sind jedoch tautozonal zueinander. Es ist die Zone [310], die zur viertwichtigsten Zone des Schwefels wird. Ja, es erhebt sich die Frage, ob diese Zone, da sie mit drei ziemlich persistenten Formen gleichzeitig einsetzt, nicht wichtiger sei als die [010]-Zone. Die charakteristischen Ergänzungsformen lassen sich nun folgendermaßen aufteilen: Fünf gehören der Hauptzone [110], eine der Zone [010] an. Es bleiben drei Formen übrig, die wiederum unter sich tautozonal sind. $\langle 311 \rangle$, $\langle 313 \rangle$ und $\langle 315 \rangle$ charakterisieren die fünftwichtigste Zone [130].

Auch wenn man die Schwefelkristalle in Rücksicht auf die Kombinationsmannigfaltigkeit einer Untersuchung unterwirft, treten die obengenannten Zonen in dieser Reihenfolge hervor, indem im allgemeinen mit zunehmender Komplikation zu Flächen von [110] solche von [100], dann [010], dann [130] und [310] hinzukommen. Die Figuren 530 A—L zeigen einige typische Schwefelkristalle, die erkennen lassen, daß in der Hauptsache eine einzige Entwicklungstendenz von den einfachsten zu den kompliziertesten Kombinationen vorhanden ist. Die genannten Zonen treten auch äußerlich als wichtige Kantenrichtungen in Erscheinung. Eine Besonderheit des Schwefels ist die, daß bei einfacher Kombination eine bisphenoidische Entwicklung wie in Fig. 530 B nicht allzu selten ist. Diese Abweichung von der sonst rhombisch holodrischen Symmetrie konnte bis jetzt noch nicht völlig erklärt werden.

Etwas schwieriger ist die Frage nach der maßgebenden Zonenentwicklung bei Anatas zu beantworten (Fig. 531). Wenn auch die formenreichsten Kristalle wie Fig. 531 A den formenreichsten Schwefelkristallen recht ähnlich sind, so ist doch nicht nur eine Entwicklungstendenz wahrnehmbar. Es lassen sich, wie Fig. 531 zeigt, bereits nach dem Habitus stumpfpyramidale, spitzpyramidale, tafelige und langprismatische Kristallausbildungen unterscheiden. Eine nähere Untersuchung würde auch dartun, daß gewisse Formen an andere gebunden sind. Daß auch hier, im Gegensatz natürlich zu vielen anderen Kristallarten, die Zonen [110] die Hauptentwicklungszonen sind, die durch die gleichwertigen [010] und [100] ergänzt werden, ist offensichtlich. Sucht man nach anderen Zonen, die relativ dicht und gleichmäßig mit persistenten Formen besetzt sind und die in vielen Kristallen auch äußerlich als solche erkennbar sind, so fällt neben den Zonen [111] ein Gürtel von Flächen auf, die zur Basis nicht sehr stark geneigt sind. Allerdings liegen hier die Flächen nicht streng in einer Zone, doch treten als Grenzen des Gürtels die Zonen [551] und [331] deutlich hervor (Parker).

So sind die einzelnen Kristallarten nicht nur durch eine charakteristische Häufigkeitsfolge der Formen gekennzeichnet, sondern auch durch eine bestimmte zonale Entwicklung. Ja, wir müssen das spezifisch Zonenartige der morphologischen Ausbildung als das Primäre ansehen, die Einzelflächenlage als das Sekundäre. Denn durch die An-

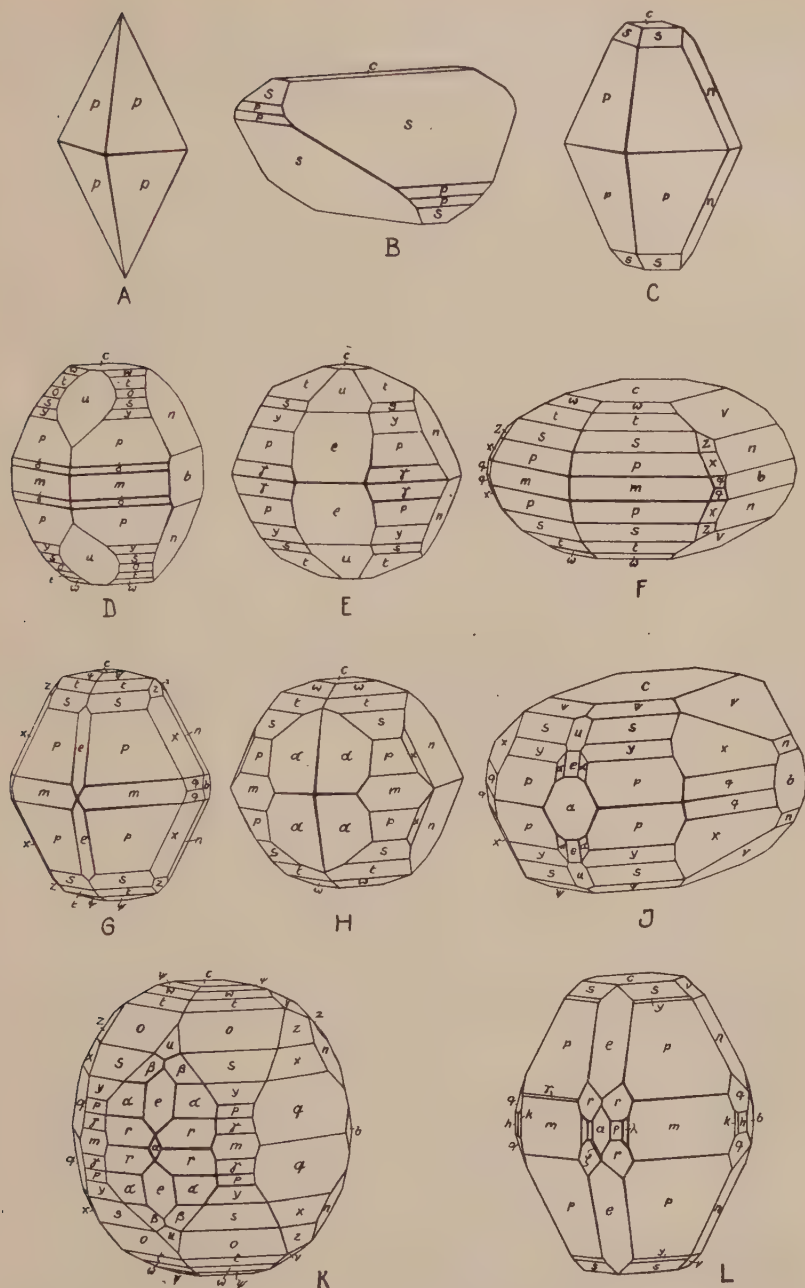


Fig. 530. Typische Schwefelkristalle, welche die Flächenentwicklungstendenz nach den Zonen $[110]$, $[100]$, $[010]$, $[130]$ und $[310]$ erkennen lassen. Zusammengehörige Flächen sind mit den gleichen Buchstaben bezeichnet, und zwar bezieht sich ein und derselbe Buchstabe immer auf die Flächen der nämlichen Form.

gabe der Hauptzonen wird bereits ein Gutteil der Gesamtmorphologie bestimmt. In bezug auf die Wachstumserscheinungen charakterisieren sich also die einzelnen Kristallarten durch besondere (rationale) Rich-

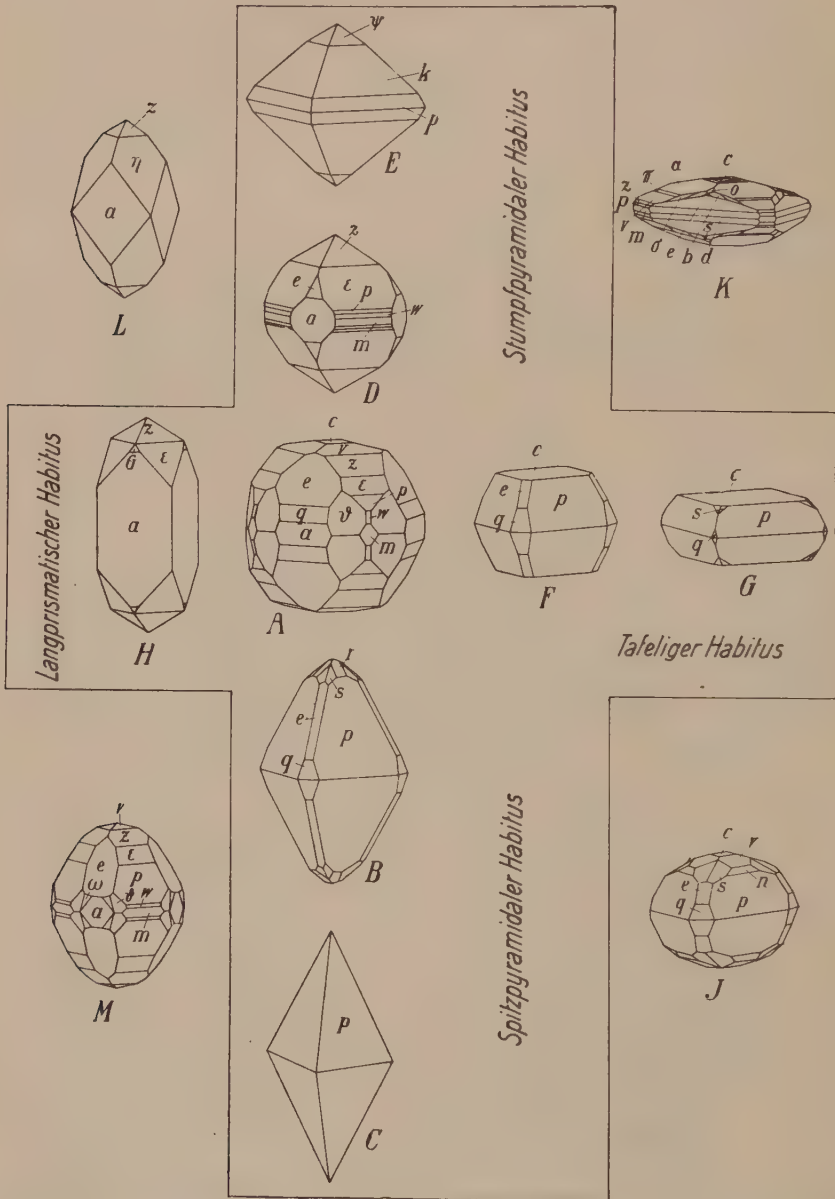


Fig. 531. Anatasebilder, aus denen die Flächenentwicklungstendenz nach den Zonen $[110]$, $[100] = [010]$ und $[111]$ ersichtlich ist. Die Formen sind wieder durch Buchstaben symbolisiert (z. B. $p = \langle 111 \rangle$, $m = \langle 110 \rangle$); es ist jedoch nur je eine Fläche einer jeden Form bezeichnet. (Parker).

tungen, parallel zu denen sie gerne Flächen entwickeln, und innerhalb dieser Zonen erweisen sich bestimmte Flächenlagen als Lagen von Grenzflächen wiederum günstiger als andere. Es findet eine doppelte Selektion statt, die auf zwei morphologisch wirksame Prinzipien hinweist.

Da Zonen und Flächen bei der Beurteilung der Gestaltsverhältnisse gleichmäßig in Betracht gezogen werden müssen, möge auf eine allgemein gültige Beziehung zwischen ihnen aufmerksam gemacht werden (*Weber*). Wenn man über den kristallographischen Achsen als konjugierten Halbmessern ein Ellipsoid konstruiert und parallel zu einer Kantenrichtung einen Radiusvektor zeichnet, so erhält man die Lage derjenigen Fläche, für die $h = u$, $k = v$, $l = w$ ist, als Tangentialebene an das Ellipsoid im Endpunkt des Radiusvektors. Die Flächennormale ergibt sich als Normale auf diese Tangentialfläche vom Ellipsoidmittelpunkt aus. Bezeichnet man die Länge dieser Normalen mit n , die Länge des Radiusvektors mit r , so gilt eine ähnliche Beziehung wie zwischen Strömungsrichtung und Kraftvektor bei Leitungsvorgängen (siehe Seite 328). Für ein einfaches Gitter mit a , b , c als primitiven Translationen gilt dann zugleich, daß die Länge T des Identitätsabstandes auf der Kante mit dem Schichtebenenabstand D der Flächen gleicher Indizes wie die Kante in der Beziehung stehen:

$$T : r = n : D.$$

Das Ellipsoid spezialisiert sich natürlich in gleicher Weise auf die einzelnen Kristallsysteme wie jedes dreiachsige Ellipsoid. Es wird für wirtelige Kristalle zum Rotationsellipsoid, für kubische Kristalle zur Kugel. Das bedeutet, daß bei wirteligen Kristallen auf jeder zur c -Achse parallelen Fläche eine Kante mit gleichen Indizes (für hexagonal siehe Seite 119) senkrecht steht, in kubischen Kristallen auf allen Flächen überhaupt. Im übrigen fallen die Normalen zu Flächen mit gleich zu bezeichnenden Geraden nur für die Hauptachsen der Ellipsoide zusammen. Im rhombischen System sind diese Hauptachsen die kristallographischen Achsen, im monoklinen System ist nur die b -Achse eine Hauptachse, die beiden anderen entsprechen irrationalen Richtungen, wie das alle drei Hauptachsen in triklinen Kristallen sind.

Die Hauptzonen lassen sich oft in einen einfachen, vektoriell deutbaren Zusammenhang bringen. Betrachten wir zwei wichtige Kantenrichtungen als Vektoren, so leiten sich durch vektorielle Addition (siehe Seite 19 und Seite 107) daraus in bestimmter Reihenfolge neue Vektoren ab. Wenn in Figur 532 a und b die Ausgangsvektoren sind, so ist $c = a + b$. Aus a und c und aus b und c leiten sich dann in zweiter Ableitung die Vektoren d_1 und d_2 ab. d_1 mit a kombiniert gibt

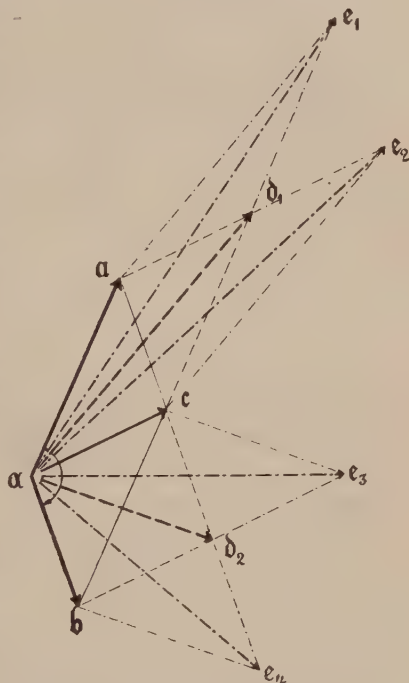


Fig. 532. Vektorielle Ableitung der wichtigsten Kantenrichtungen eines Kristalls.

in dritter Ableitung e_1 , und es entstehen durch ähnliche Kombinationen auf diese Weise alle Vektoren e usw. Wir können das so schreiben:

$$\begin{array}{c}
 \text{a} \overbrace{\hspace{10em}}^{\hspace{10em}} \text{b} \\
 \text{1. Ableitung} \quad \quad \quad \text{c} \\
 \text{2. Ableitung} \quad \quad \quad \underbrace{\hspace{2em}}_{d_1} \quad \underbrace{\hspace{2em}}_{d_2} \\
 \text{3. Ableitung} \quad \quad \quad \underbrace{\hspace{1em}}_{e_1} \quad \underbrace{\hspace{1em}}_{e_2} \quad \underbrace{\hspace{1em}}_{e_3} \quad \underbrace{\hspace{1em}}_{e_4}
 \end{array}$$

Je höher der Ableitungsgrad, umso länger der Vektor, doch ist sofort ersichtlich, daß die Winkel zwischen zwei Vektoren für die Länge des abgeleiteten Vektors ebensosehr von Bedeutung sind wie die Längen der Ausgangsstrecken. Je stumpfer der Winkel, um so kürzer der durch Addition entstandene Vektor.

Aus der Art, wie wir Kantenrichtungen durch Indizes bezeichnet haben, folgt sofort, daß der vektoriellen Addition eine Addition der Indizes entspricht, das heißt, wenn $a = [u_1 v_1 w_1]$, $b = [u_2 v_2 w_2]$, so ist $c = [u_1 + u_2, v_1 + v_2, w_1 + w_2]$. Wollen wir die Ableitung fortsetzen, so müssen wir allfällige, durch Addition entstandene gemeinsame Faktoren der Indizes stehen lassen.

Dieser skizzierte oder ein ähnlicher Zusammenhang besteht nun nicht selten zwischen den wichtigen Zonen einer Kristallart und zwar werden, wenn die Hauptzonen Ausgangsvektoren sind, die abgeleiteten ungefähr in der Reihenfolge ihrer Wichtigkeit gegeben. Je länger der zugehörige Vektor, um so unwichtiger die Zone.

Beim Schwefel beispielsweise erhalten wir die Reihenfolge, in der die Nebenzonen auftreten, wenn wir von den einander gleichwertigen Grundvektoren $[110]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$ $[\bar{1}10]$ ausgehen.

$[110]$ bildet mit $[\bar{1}\bar{1}0]$ einen Winkel von $101^\circ 42'$, mit $[\bar{1}10]$ hingegen einen Winkel $78^\circ 18'$. Als nächst einfache, abgeleitete Vektoren resultieren $[200]$ und $[020]$ mit Längen, die im Achsenverhältnis $a:b$ zueinander stehen (erste Ableitung). Die zweite und dritte Ableitung führt zu den Resultaten, die durch das folgende Schema erläutert sind:

	$[\bar{1}10]$	$[110]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	Grund- oder Hauptzonen
	$78^\circ 18'$		$101^\circ 42'$	
1. Ableitung	$[020]$	$[200]$		erste und zweite
2. Ableitung	$[130]$	$[310]$		dritte und vierte
3. Ableitung	$[150]$	$[240]$	$[420]$ $[510]$	fünfte bis achte

Da der Winkel rechts größer ist als der Winkel links, müssen in jeder Ableitung die rechtsstehenden Zonen gegenüber den linksstehenden hervortreten. Man erkennt die vollkommene qualitative Übereinstimmung mit den Beobachtungstatsachen. Ja selbst die Zonen der dritten Ableitung sind mit Ausnahme der ganz links stehenden $[150]$ durch individuelle Formen markiert. So gehören der Zone $[510]$ die Formen $\langle 155 \rangle$ und $\langle 151 \rangle$ an, der Zone $[420] = [210]$ die Formen $\langle 120 \rangle$ und $\langle 122 \rangle$, der Zone $[240] = [120]$ die Formen $\langle 210 \rangle$ und $\langle 211 \rangle$. Von allen bis jetzt bekannten 50 Schwefelformen fällt überhaupt nur eine Vizinale zu

$\langle 111 \rangle$ (nämlich das einmal konstatierte $\langle 344 \rangle$) nicht in die Hauptzone oder ihre drei ersten Ableitungen, alle anderen Formen verteilen sich nach Maßgabe der vektoriellen Verhältnisse auf die sukzessive ableitbaren Zonen.

Für Anatas gilt ähnliches, doch besitzen hier unzweifelhaft die Zonen $[111]$ erhöhte Bedeutung. Aus ihnen würde sich $[220]$ in erster Ableitung und $[331]$ in zweiter Ableitung konstruieren lassen. Da anderseits $[110]$ unzweifelhaft Hauptentwicklungszone ist und $[331]$ nur an Stelle eines ganzen Zonengürtels steht, kommt man hier mit einem Ableitungsschema nicht ganz aus. Aber auch so ergibt sich noch ein relativ einfacher vektorieller Zusammenhang zwischen den Hauptentwicklungsrichtungen.

Die Flächenverteilung innerhalb einer Zone ist, soweit ersichtlich, gleichfalls eine mehr oder weniger gesetzmäßige. Es lassen sich Regeln aufstellen, die oft in sehr guter Übereinstimmung die Reihenfolge der Flächen nach ihrer Wichtigkeit ergeben.

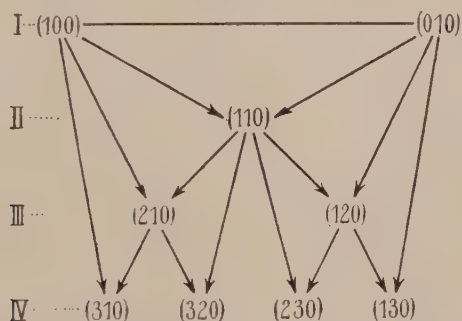


Fig. 533. Schematische Darstellung der Komplikationsregel.

Eine von diesen Regeln wird ausgedrückt durch die sogenannte harmonische Komplikationsregel (*Junghann, Goldschmidt*). Sie lautet allgemein: Je einfacher die arithmetische oder geometrische Ableitung ist, mit Hilfe derer eine fünfte Fläche aus vier häufigen Grundflächen ableitbar ist, um so häufiger kommt diese mit jenen vor. Sind $(h'k'l')$ und $(h''k''l'')$ zwei Flächen, so besitzt die in der gleichen Zone liegende, die Kanten der ersten zwei Flächen abstumpfende Fläche das Symbol¹⁾ $h = h' + h''$; $k = k' + k''$; $l = l' + l''$.

Indem man in einer Zone dieses einfache Verfahren fortsetzt, erhält man aufeinanderfolgende Reihen von neuen Flächen, und die Rangordnung ist nicht selten dieser Reihenentwicklung entsprechend.

So ist in Fig. 533 die Rangordnung durch die Aufeinanderfolge der Zeilen I, II, III, IV dokumentiert.

¹⁾ Die Fläche (hkl) stumpft die Kante der beiden anderen Flächen gerade ab (das heißt, sie bildet mit den beiden anderen Flächen gleiche Winkel), wenn diese Flächen einander gleichwertig sind, oder noch allgemeiner, wenn ihre Normalenvektoren \mathfrak{F}_1 und \mathfrak{F}_2 (s. S. 109) gleich lang sind.

Man kann nicht selten innerhalb einer Zone oder doch innerhalb eines Zonenstückes die Flächenentwicklung nach ihrer Häufigkeit durch ein solches Ableitungsschema gut charakterisieren. Nach den Erörterungen der Zonenbeziehungen wird sofort ersichtlich sein, daß auch eine derartige Ableitung vektoriell deutbar ist. Es werden im Grunde die Flächennormalen als Vektoren betrachtet und aus zwei Ausgangsvektoren durch geometrische Addition sukzessive neue Vektoren gebildet. (Flächennormalenbündel siehe Seite 109).

Betrachten wir von diesen Gesichtspunkten ausgehend die Zonen [110] beim Schwefel, so zeigt sich folgendes. Die Hauptform des Schwefels, die auch allein auftreten kann, ist unzweifelhaft $\langle 111 \rangle$. In einer Zone [110] liegen vier der acht gleichwertigen Flächen von $\langle 111 \rangle$. Betrachten wir diese Flächen als Ausgangsflächen, so

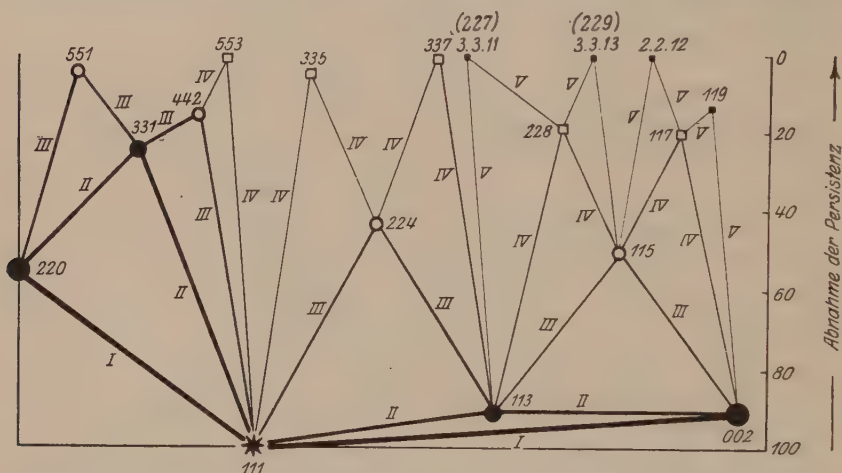


Fig. 534. Ableitung der zur Zone [110] gehörigen Flächen des Schwefels nach der Komplikationsregel.

resultieren in der I.—IV. und teilweise V. Ableitung die Flächen des obenstehenden Schemas (Fig. 534) (wobei die symmetrische Wiederholung nicht mitberücksichtigt ist).

Bis zur V. Ableitung werden alle Flächen der Zonen erfaßt mit zwei scheinbaren Ausnahmen. Von *Buttgenbach* sind (227) und (229) angegeben worden. Diesen Flächen sehr benachbart sind (3.3.11) und (3.3.13). Es ist $(227) = (3.3.10,5)$ und $(229) = (3.3.13,5)$. Nun erscheinen (3.3.11) und (3.3.13) in der V. Ableitung, und zwar ausgehend von Flächen IV. Ableitung mit noch relativ hoher Persistenz. Für (229) hat *Buttgenbach* Winkelwerte erhalten, die für (3.3.13) eher besser stimmen, so daß diese Flächenindizes ruhig eingesetzt werden können. Vielleicht ist aber auch (227) in Wirklichkeit (3.3.11). (227) und (229) würde man erhalten, wenn statt (228) nach Kürzung (114) geschrieben würde. Das bedeutete indessen eine Störung in der Einheitlichkeit der Ableitung.

Bis zur III. Ableitung sind in der gesamten Zone alle Flächen beobachtet, bis zur IV. Ableitung sind im ganzen Teilstück (001)/(221) alle Flächen bekannt, bis zur V. Ableitung indessen nur im Teilstück (002)/(113). Darin liegt eine große Gesetzmäßigkeit. Die durch vektorielle Ableitung bestimmbare Entwicklung nimmt in Wirklichkeit von der Basis zum Vertikalprisma sukzessive ab. Das gilt nun auch im ein-

zelen. Wir wollen für die verschiedenen Ableitungen in der Reihenfolge von der Basis zum Prisma die Persistenzwerte hinschreiben:

$$(111) = 100$$

I. Ableitung	(002) = 91				(220) = 55
II. Ableitung	(113) = 91		(331) = 24		
III. Ableitung	(115) = 50	(224) = 43	(442) = 15	(551) = 4	
IV. Ableitung	(117) = 20	(228) = 18	(337) = 2	(335) = 5	(553) = 1
V. Ableitung	(119) = 13	(2.2.12) = 2	(3.3.13) = (229) ~ 1	(3.3.11) ~	(227) = 1...

Man erkennt deutlich, wie innerhalb des gleichen Ableitungsgrades die Persistenzwerte um so kleiner werden, je spitzer die Bipyramide ist. Die kleine Ausnahme von (335) ist belanglos, da es sich bereits um Flächen handelt, die nur 2–4mal beobachtet wurden, so daß alle Zufälligkeiten ins Spiel kommen. In der Nähe der Basis ist mit zunehmender Ableitung die Abnahme der Persistenzwerte viel kleiner (anfänglich sogar gleich Null) als in der Prismennähe. Somit läßt sich auch für die Flächenentwicklung innerhalb der Zone (110) das Gesetz genau angeben und formulieren. In bezug auf die Fundortspersistenzen ordnen sich die Flächen in der Reihenfolge ihrer vektoriellen Ableitung aus den Einheitsflächen, wobei in Richtung zum Prisma die Entwicklung qualitativ und quantitativ sukzessive schwächer wird. Fig. 534 veranschaulicht diese Regelmäßigkeit, die Ordinaten stellen die Fundortspersistenzen dar. Die römischen Ziffern, der die Ableitung veranschaulichenden Hilfslinien, zeigen den Ableitungsgrad an. Qualitativ steht dies naturgemäß wieder damit im Zusammenhang, daß der Winkel $\langle 11\bar{1} \rangle / (111)$ nur $36^\circ 40'$, der Winkel $(111) / (\bar{1}\bar{1}1)$ somit $143^\circ 20'$ beträgt.

In der Zone [100] ist $\langle 011 \rangle$ unzweifelhaft die wichtigste Fläche. Von ihr ausgehend erhält man, wie nachstehendes Schema zeigt, bei gleicher vektorieller Rechnungsweise in richtiger Reihenfolge die übrigen, häufiger beobachteten Flächen. Dabei ist naturgemäß gedacht, daß die hohe Persistenz von $\langle 001 \rangle$ auf die Tautozonalität mit (111) und (110) zurückzuführen ist.

	(0 $\bar{1}\bar{1}$)	(011)	(0 $\bar{1}\bar{1}$)
	F = 77		
1. Ableitung	(002)	(020)	
	F = 94	F = 42	
2. Ableitung	(013)	(031)	
	F = 38	F = 3	

Die nur einmal beobachteten Formen $\langle 023 \rangle$ und $\langle 043 \rangle$ würden indessen in der 3. Ableitung noch nicht erscheinen, so daß das Schema nicht so vollständig gilt wie das für die [110]-Zone. Wiederum ist ersichtlich, daß das Zonenstück gegen die Basis, dem größeren Winkel entsprechend, bevorzugt ist.

Für die zweite Nebenzone lautet das Schema

	($\bar{1}01$)	(101)	(10 $\bar{1}$)
	F = 49		
	(002)		(200)
1. Ableitung	F = 91	F = 24	
	(103)		(301)
2. Ableitung	F = 27	F = 0	

Hier ist bereits eine Form der 2. Ableitung unbekannt. Die außer den aufgeschriebenen Formen beobachteten Prismen wie $\langle 305 \rangle$, $\langle 201 \rangle$ und $\langle 102 \rangle$ würden in der 3. bzw. 4. Ableitung erhalten werden.

Man ersieht daraus, daß die genannte Regel nicht notwendig für alle Entwicklungszonen die richtige Flächenfolge geben muß.

Andere Gesetzmäßigkeiten, die man beim Vergleich der Flächenfolge innerhalb einer Zone finden kann, sind z. B. die folgenden. Es sind oft deutlich Flächen bevorzugt, die aus lauter ungeraden Indizes bestehen, oder bei denen einer der Indizes gerade ist usw. Auch treten nicht selten ganz bestimmte Zonenstücke hervor, innerhalb deren fast alle Flächenlagen realisierbar sind.

Am Jordanit ($[\text{As}_2\text{S}_7]\text{Pb}_4$) fand *Baumhauer* in einer Zone folgende Flächen

$\langle 140 \rangle$	$\langle 270 \rangle$	$\langle 130 \rangle$	$\langle 250 \rangle$	$\langle 120 \rangle$	$\langle 230 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 210 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
5	9	4	7	3	5	2	3	1

Die Indizessumme steht unter dem Symbol, es scheint, als ob hier die Summe als ungerade Zahl bevorzugt ist, fehlen doch die Summenzahlen 6 und 8, während 5, 7, 9 vorhanden sind. Die Reihe läßt sich ableiten, indem man, ohne jeweiligen die Indizes prim zu machen, zu jedem Symbol (110) addiert (Zielreihenentwicklung).

Es ergibt sich aus allen diesen Beispielen, die in der speziellen Mineralogie wesentlich vermehrt werden sollen, daß jeder Kristallart eine bestimmte morphologische Entwicklung zukommt, die oft in erstaunlicher Weise sich einfach geometrisch beschreiben läßt. Die Formenentwicklung jeder Kristallart ist für sie ein ebenso charakteristisches Kennzeichen wie die physikalischen Konstanten. Beim Vergleich der morphologischen Regelmäßigkeiten verschiedener Kristallarten wird ein Problem akut, das in seiner ganzen Schärfe *E. v. Fedorow* erkannt hat, das Problem der richtigen Aufstellung. Alle Kristallarten, bei denen die kristallographischen Achsen nicht ihrer Richtung und Größe nach eindeutig gegeben sind, lassen sich innerhalb der Rationalitätsregel auf verschiedene Achsenverhältnisse beziehen. Die Verwandtschaftsbeziehungen treten naturgemäß nur dann hervor, wenn verwandte Substanzen analog aufgestellt werden. Und es wird im allgemeinen immer eine Aufstellung und dazugehörige Indizesfolge geben, die gestattet, die Zonen- und Formenentwicklung am einfachsten auszudrücken. Diese gilt es aufzusuchen. *Fedorow* hat auf Grund seiner ausgedehnten statistischen Untersuchungen, die ihm zu zeigen schienen, daß die niedrig symmetrischen Kristallarten immer bis zu einem gewissen Grade pseudohöher-symmetrisch seien, diese Aufstellungen so gewählt, daß dadurch auch diese Pseudosymmetrien am besten zur Geltung kommen.

Daß zwischen den in verschiedenen Symmetrieklassen kristallisierenden Verbindungen oft in bezug auf die Winkelverhältnisse der Zonen und Flächen, somit auch in bezug auf die Achsenverhältnisse enge Beziehungen herrschen, ist schon Seite 633 dargetan worden.

Fedorow unterscheidet zwei Haupttypen der Kristallisation, den kubischen und pseudokubischen einerseits und den hexagonalen und pseudohexagonalen anderseits. Für manche Zwecke wird es gut sein, von dem ersteren einen tetragonalen, bzw. pseudotetragonalen abzu-sondern, auch werden wir in der speziellen Mineralogie Fälle kennen lernen, bei denen die Zuordnung zu einem dieser Typen nur durch Zwang möglich ist, oder wobei Anklänge an pseudotetragonale und pseudohexagonale Winkelverhältnisse gleichzeitig auftreten.

Daß solche Anklänge auch bei sonst deutlich niedrig symmetrischen Kristallarten recht gut in Erscheinung treten können, zeigt in der Barytgruppe, sowie bei den Perchloraten und Permanganaten der Alkalimetalle die Kombination der drei häufigsten Prismen: $\langle 110 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 102 \rangle$. Es entsteht ein scheinbares Pentagondodekaeder $\langle 540 \rangle$; die hinzutretenden Pinakoidflächen entsprechen dem Würfel (Fig. 535, nach *Rinne*). Während am Pentagondodekaeder der Winkel $\langle 540 \rangle : \langle 540 \rangle = 77^\circ 19'$ ist, hat man:

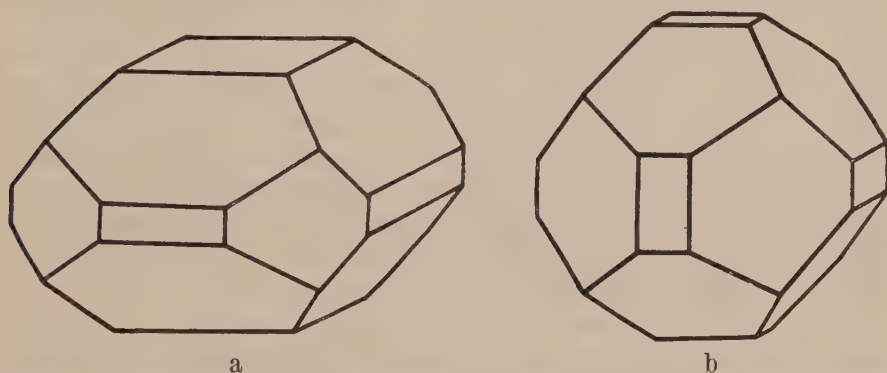


Fig. 535. Barytkombination von $\langle 110 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 102 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$. (a) zeigt Anklänge an die kubische Kombination des Pentagondodekaeders $\langle 540 \rangle$ mit dem Würfel (b).

	$110:1\bar{1}0$	$011:01\bar{1}$	$102:\bar{1}02$		$110:1\bar{1}0$	$011:01\bar{1}$	$102:\bar{1}02$
Baryt	78° 22'	74° 34'	77° 43'	KClO ₄	76° 2'	76° 2'	78° 35'
BaSO ₄				RbClO ₄	77° 5'	75° 39'	77° 54'
BaSeO ₄	77° 56'	74° 53'	77° 50'	CsClO ₄	78° 31'	75° 14'	76° 53'
BaCrO ₄	78° 55'	74° 10'	77° 35'	(NH ₄)ClO ₄	76° 51'	75° 58'	77° 50'
Cölestin	75° 50'	76° 0'	78° 49'	TlClO ₄	77° 10'	75° 36'	77° 54'
SrSO ₄				KMnO ₄	77° 8'	75° 13'	78° 18'
SrSeO ₄	75° 56'	75° 36'	79° 6'	RbMnO ₄	79° 28'	73° 47'	77° 26'
Anglesit	76° 17'	75° 36'	78° 47'	CsMnO ₄	81° 56'	72° 13'	76° 34'
PbSO ₄				(NH ₄)MnO ₄	78° 28'	74° 26'	77° 46'

Es wird erst bei Besprechung der einzelnen Kristallarten möglich sein, auf die grundlegenden Untersuchungen und Ergebnisse näher einzugehen. Nur auf folgende wichtige Erkenntnis sei bereits jetzt hingewiesen. Bei den pseudotetragonalen, beziehungsweise tetragonalen

und den pseudohexagonalen, beziehungsweise hexagonalen Typen lassen sich zwei durch Übergänge verbundene morphologische Modalitäten unterscheiden. In ihrer charakteristischen Ausbildung sind sie wie folgt beschreibbar.

1. Morphologisch tafeliger Typus, sogenannter positiver Wachstumstypus. Eine pediale oder pinakoidale Form ist Hauptwachstumsform, ihr parallel ist sehr oft eine gute Spaltbarkeit vorhanden. Die beste Wahl der Einheitsfläche führt zu einer Flächenlage, die relativ steil zu der pinakoidalen Form gelegen ist, so daß, wenn die ausgezeichnete Fläche senkrecht oder ungefähr senkrecht zur c-Achse gewählt wird, ein Achsenverhältnis mit einem hohen c-Wert resultiert.

2. Morphologisch säuliger Typus, sogenannter negativer Wachstumstypus. Eine ausgezeichnete Entwicklungszone ist vorhanden. Die Kristalle erscheinen häufig nach dieser Richtung gestreckt und innerhalb der Zone gestreift. Flächen senkrecht zur ausgezeichneten Zone, die etwa als Zone [001] angesehen wird, sind relativ selten. Die Spaltbarkeiten gehen [001] parallel. Die einfachste Einheitsfläche liegt relativ flach, so daß c im Achsenverhältnis einen kleinen Wert erhält.

Intermediäre Typen zeigen in ihrer morphologischen Entwicklung Anklänge an kubische Kristalle¹⁾, indem weder eine Fläche noch eine Richtung sich besonders vor anderen auszeichnet. Schwefel und Anatas wären in diesem Sinne schwach positive Kristallarten, Rutil (die Seite 503 erwähnte Modifikation von TiO_2) ist schwach negativ.

Worauf beruhen nun alle diese großen morphologischen Gesetzmäßigkeiten, die ihrerseits ein Ergebnis individualisierter Wachstumsbestrebungen sind? Es bedarf kaum einer näheren Erläuterung, daß wir zu versuchen haben, sie mit der Struktur der Kristallarten in Verbindung zu setzen. Die geometrisch-vektoriellen Beziehungen, die Zusammenhänge mit den Spaltbarkeitserscheinungen geben die Gewißheit, daß dies möglich sein wird. Allerdings zeigt der von den äußeren Umständen abhängige Habitus, daß wir nicht nur die strukturellen Verhältnisse des fertigen Kristallgebäudes zu betrachten haben, sondern den Prozeß der Einordnung der Ionen und Moleküle in das Kristallgebäude, der seinerseits nicht nur vom Endprodukt, sondern auch von der Art und dem Bau der zum Kristall zusammentretenden Teile und dem Medium, in dem dies stattfindet, abhängig ist.

Immerhin scheint es für jede Kristallart eine von der Struktur abhängige Folge ausgezeichneter Entwicklungszonen und Wachstumsflächen zu geben, die durch die Bildungsumstände nur in relativ geringem Maße spezialisiert wird. Die verschiedenen Habitusentwicklungen lassen sich,

¹⁾ Der intermediäre tetragonale Typus entspricht direkt dem kubischen Typus, der intermediäre hexagonale muß als besonderer, hexagonal isometrischer Typus bezeichnet werden.

wie das für Schwefel und Anatas bildlich erläutert wurde (s. Seite 651 und Seite 652), selbst wieder als Sonderfälle aus einem allgemeinen Idealhabitus ableiten.

Über die von einem Teilchen ausgehenden anisotropen Kräftewirkungen gibt uns im Kristall die Atomverteilung Auskunft. Denn die Gleichgewichtslagen der Massenteilchen sind eine Folge der Kristallbindungskräfte. Wir müssen daher die geometrischen Verhältnisse einer Kristallstruktur mit den geometrischen Gesetzmäßigkeiten der äußeren Morphologie vergleichen. Tun wir das, so erkennen wir bald, daß (auch hierüber wird die spezielle Mineralogie nähere Auskunft geben) den Richtungen der Hauptentwicklungszonen ausgezeichnete strukturelle Richtungen parallel gehen, d. h. Richtungen relativ kurzer Abstände zwischen Massenteilchen oder Schwerpunkten von Radikalen.

Solche Richtungen können wir, um das Bild der Chemiker zu gebrauchen, Valenzrichtungen nennen. Die kürzesten unter ihnen entsprechen den stärksten Bindungs- oder Anziehungskräften. In diesen Richtungen wird der Kristall das Bestreben haben, rasch neue Substanz anzulagern; sie entsprechen Richtungen relativer Wachstumsmaxima. Ist eine ausgezeichnete Richtung dieser Art vorhanden, so wird die Fläche senkrecht dazu nur selten Wachstumsfläche sein. Relativ langsam geht aber dann die Stoffanlagerung senkrecht zu dieser Richtung von statten, so daß gerade die der Valenzrichtung tautozonalen Flächen häufig sind. Mehr oder weniger stengelige Kristalle (negativer Typus) resultieren.

Sind mehrere ausgesprochen kürzeste Bindungsrichtungen komplanar zueinander, so wird in der diese Richtungen enthaltenden Ebene ein starker Kohäsionszusammenhang vorhanden sein, der beim Wachstum in intensiver Bindung sich äußert. Relativ treten die Anziehungskräfte senkrecht zu dieser Ebene zurück, so daß die Ebene selbst als Wachstumsfläche und Spaltfläche in Erscheinung treten muß (tafeliger, positiver Typus). Sind kürzeste Bindungsrichtungen ungefähr gleichmäßig im Raume verteilt, so werden mehr oder weniger isometrische Kristalle mit charakteristischer Zonenentwicklung die Folge sein.

Im einzelnen werden die individuelle Atomanordnung und die Möglichkeit, daß in Abhängigkeit von dem Zustand der molekular dispersen Phase Bindungen vor der Kristallisation bereits abgesättigt sind, eine große Mannigfaltigkeit der resultierenden Beziehungen zur Folge haben. Neben Zonen, die den kürzesten Bindungsrichtungen parallel gehen, werden solche hervortreten, die relativ symmetrisch zu verschiedenen wichtigen Strukturrichtungen liegen usw. Das ganze Problem ist von größter Kompliziertheit und erst im Laufe der Zeiten durch objektive Vergleichung von Strukturmorphologie und Wachstumsformenlehre lösbar.

Ähnliches gilt für die charakteristische Flächenverteilung innerhalb der Zonen. Strukturell sind die verschiedenen Grenzflächen schon durch die Belastungsverhältnisse (siehe Seite 89 und 459) voneinander unterscheidbar. Bereits *Bravais* hat, wie früher dargetan, das Rationalitätsgesetz, das heißt die umfassendste Regel jeder Kristallmorphologie, damit in Beziehung gebracht. In der Tat ergeben sich bei einfachen Raumgittern in bezug auf die Belastungen Reihenfolgen, die der harmonischen Komplikation entsprechen. Liegt beispielsweise ein einfaches Würfelgitter vor, so sind die Netzdichten oder Belastungen der Ebenen durch die in Fig. 536 gegebenen Ordinaten für die Zone (100):(010) bestimmt. Einen anschaulichen Ausdruck erhalten die Komplikationsregeln in der Konstruktion der Schnittpunkte der Sinuskurven von der Spitze einer Ordinate zum Fußpunkt der Ordinate einer anderen Fläche. Für einige Flächen ist die Konstruktion nach *Groß* in der Fig. 536 ausgeführt.

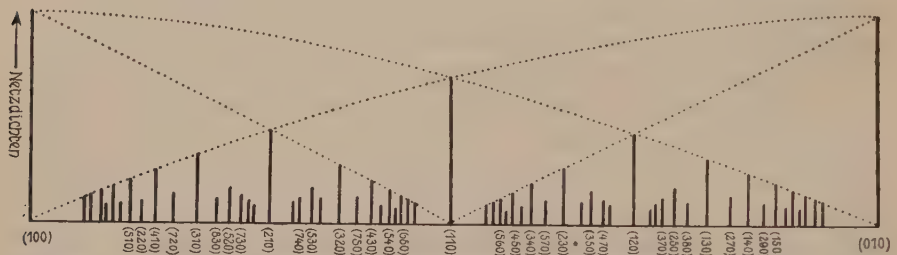


Fig. 536b. Belastungen (Netzdichte) in der Zone (100)/(010) eines einfach würfelförmigen Gitters (nach *Groß*). Die Sinuskurven haben gleiche Periode, aber verschiedene Amplitude.

Aber die individuelle Eigenart der Raumsysteme oder Punktanordnungen kann auch andere Reihenfolge bestimmen, beispielsweise von der Art, daß in einer Zone Flächen mit einem bestimmten geradzähligen Index oder mit der Summe zweier Indizes als gerade Zahl bevorzugt sind, wie denn überhaupt bei komplizierten oder gar mehratomigen Strukturen die Belastungsverhältnisse und der Charakter der parallelen Ebenenserien sehr mannigfaltige werden. Verschiedenerlei Atome liegen in den gleichen Ebenen (hkl) oder getrennt in aufeinanderfolgenden, ein Umstand, der ja für die Strukturbestimmung benutzt wird (siehe Seite 457).

Über die Belastungsverhältnisse und Abstände der Massenebenen bei mehratomiger Struktur orientieren am besten Übersichtsfiguren von der Art der Fig. 537–539. Es sind hier die relativen Verhältnisse für die drei Typen Steinsalz AB, Zinkblende AB und Pyrit A_2B dargestellt. Die Ordinaten, gekrönt durch Punkte, entsprechen den Belastungsverhältnissen, wobei sich die ausgezogenen Ordinaten auf B, die gestrichelten auf A beziehen. Dabei ist das Atomgewicht von A gleich dem von B angenommen. Die Abstände der Ordinaten entsprechen den Ebenenabständen der Flächenlage, die jeweiligen links angeschrieben ist. A und B fallen dann in die gleiche Ebene, wenn die zugehörigen Ordinaten den gleichen Abszissenpunkt besitzen. Man sieht beispielsweise, daß im Typus Steinsalz (Fig. 537) die Flächen mit lauter ungeraden Indizes (z. B. (111) und (311) durch den Wechsel von A- und B-Ebenen gekennzeichnet sind,

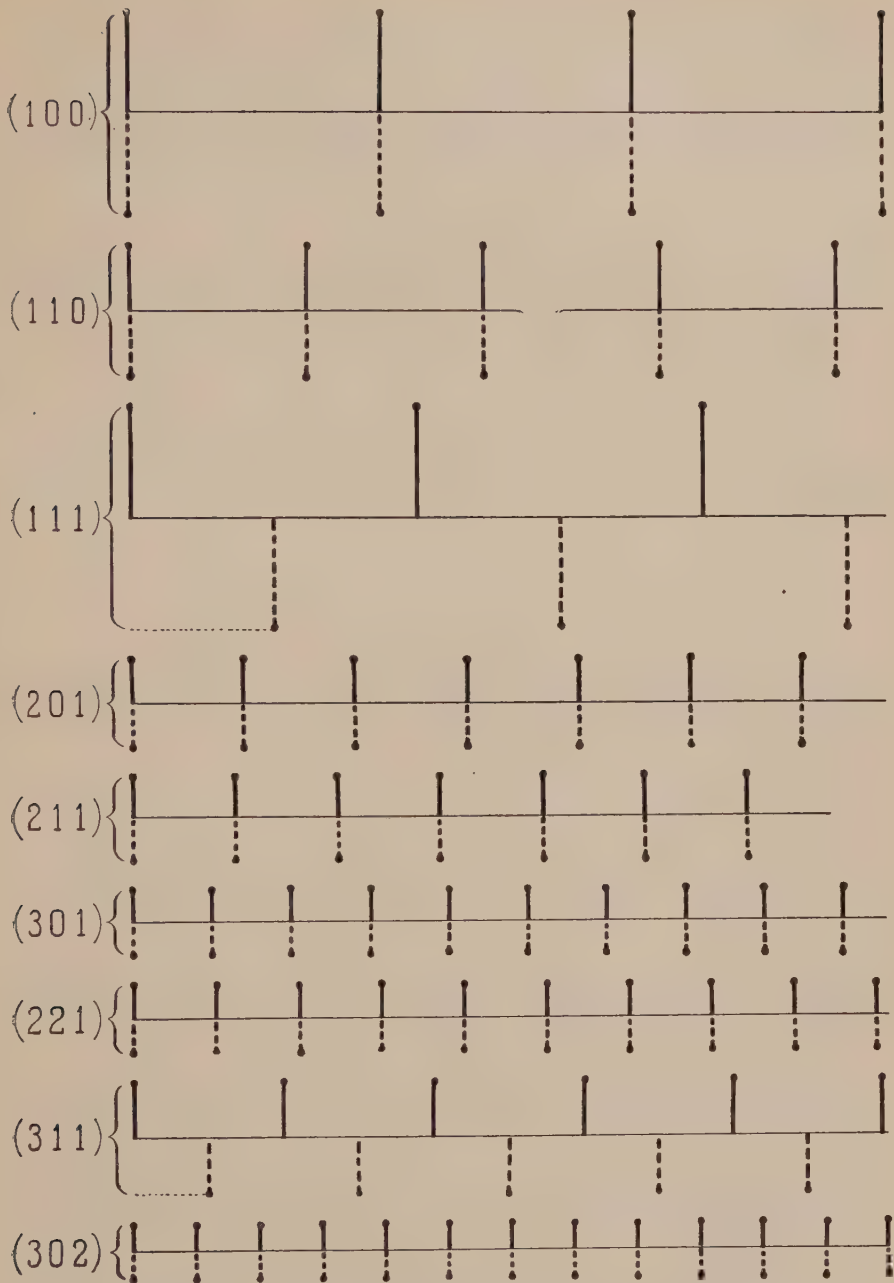


Fig. 537. Ebenenabstand und Belastung im Typus Steinsalz.

Die Ordinaten entsprechen den Belastungen (Atomgewicht von A gleich dem von B genommen), die Abzissen den Abständen. Links steht jeweils das Symbol der Ebene.

Ausgezogene Ordinaten beziehen sich auf B-Atome, gestrichelte auf A-Atome.

während für alle anderen Flächen A und B jeweilen in die gleichen Massenebenen fallen. Bei der Zinkblendestruktur gibt es dreierlei Ebenenarten (Fig. 538).

1. Summe der Indizes eine gerade Zahl. Die Massenebenen enthalten sowohl A wie B.
2. Zwei Indizes gerade. Die B-Ebenen halbieren die Abstände der A-Ebenen.
3. Alle Indizes ungerade. In $\frac{1}{4}$ -Abstand zweier A-Ebenen liegt eine B-Ebene.

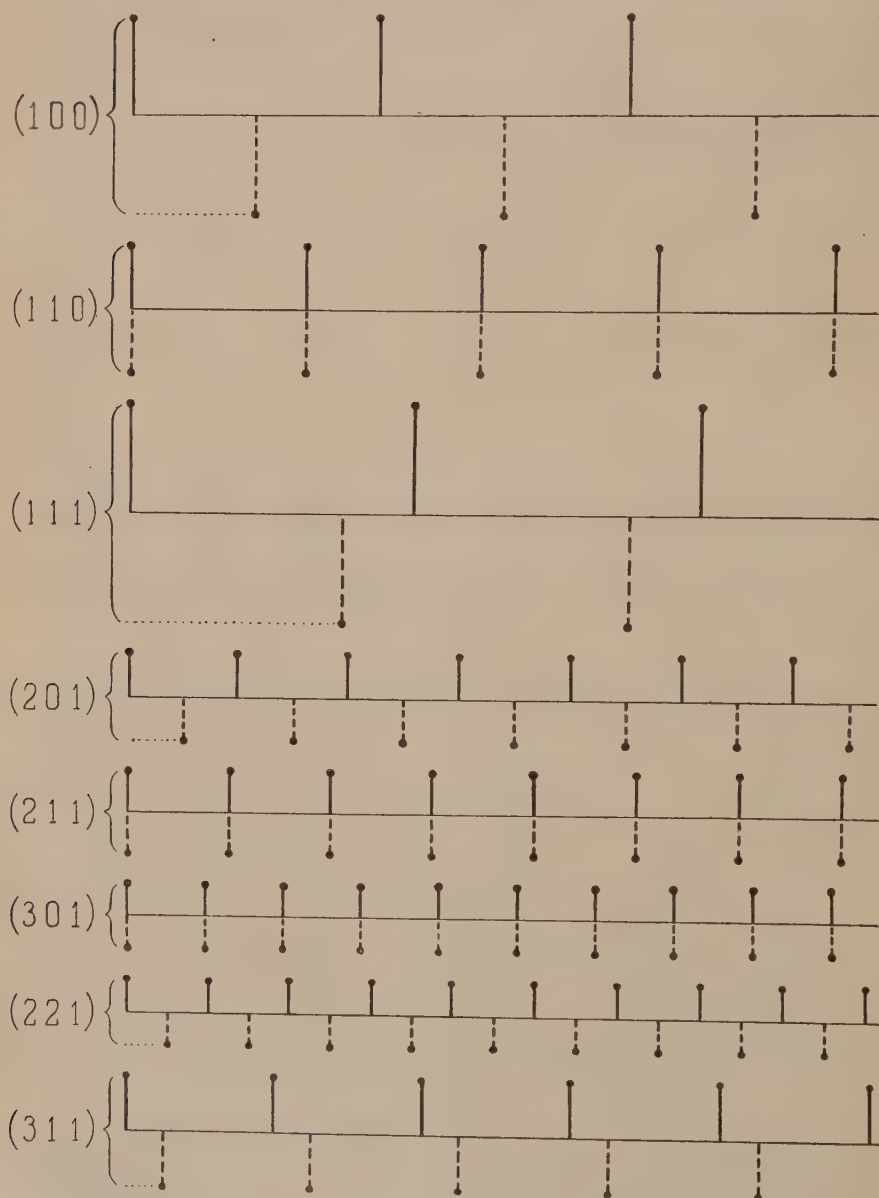


Fig. 538. Ebenenabstand und Belastung im Typus Zinkblende.
Analoge Darstellung wie in Fig. 537.

Noch kompliziertere Ebenenfolge weist der Typus Pyrit, FeS_2 , auf (Fig. 539). Die Art und Weise, wie sich diese Beziehungen berechnen lassen, ist bereits Seite 169 und 459 erläutert worden.

Aber auch hinsichtlich der Bindungsverhältnisse unterscheiden sich die verschiedenen Grenzflächen voneinander. Betrachten wir beispielsweise die Struktur des Steinsalzes (NaCl) unter der Annahme, daß tat-

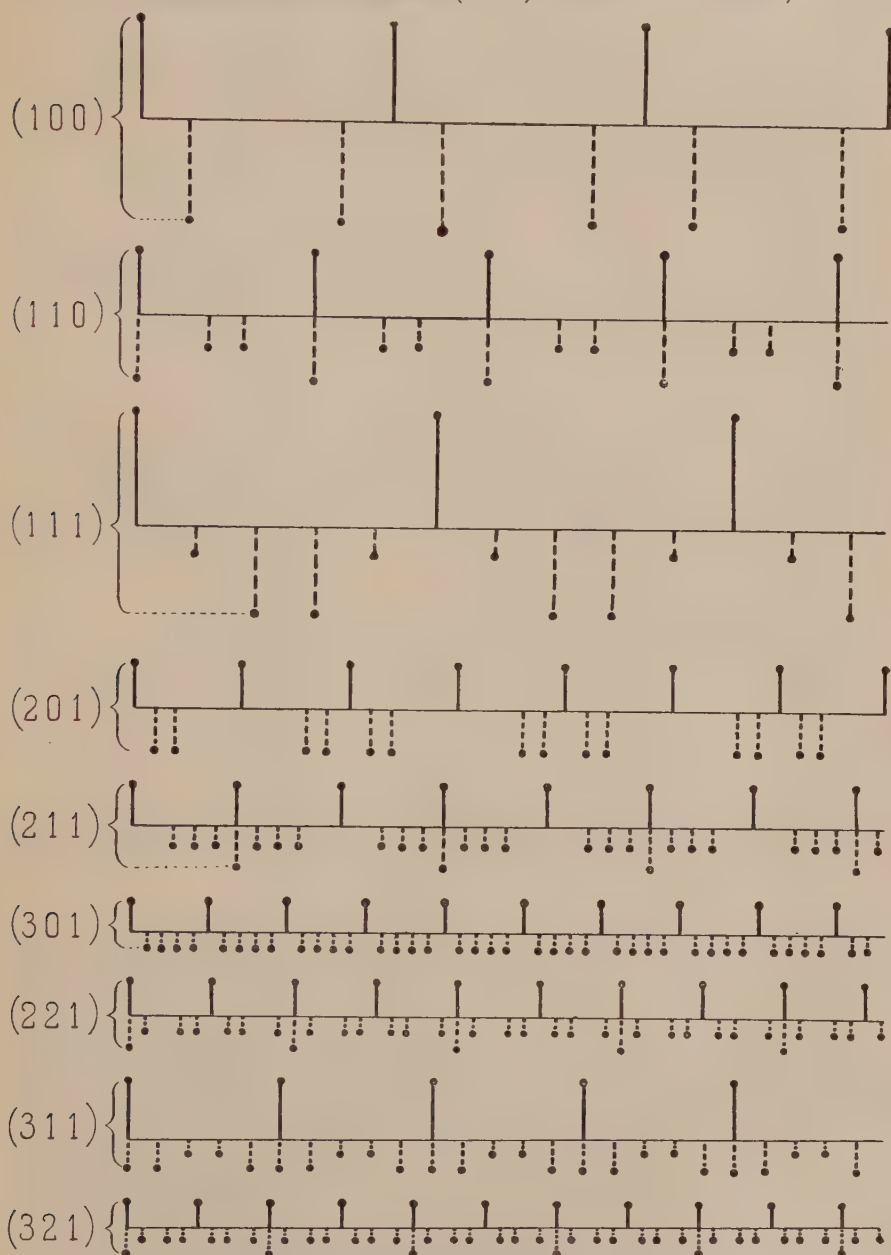


Fig. 539. Ebenenabstand und Belastung im Typus Pyrit.
Analoge Darstellung wie in Fig. 537.

sächlich den kürzesten Abständen zwischen den beiden Ionen die Eigenschaften von Valenzbindungen zukommen. In Ia (Fig. 540) erscheinen dann Cl-Ion 1 oder Na-Ion 2 koordinativ völlig abgesättigt, während alle auf der Grenzebene 3—4—5—6—7—8—9 liegenden Massenteilchen freie Valenzen nach außen strahlen. Deshalb gerade findet ja das Wachstum statt, und lagern sich immer neue Teilchen an.

Die Grenzebene würde in Ia durch (100) gebildet. In Ib ist es (610), in Ic (650), in Id (320). In den drei letztgenannten Fällen

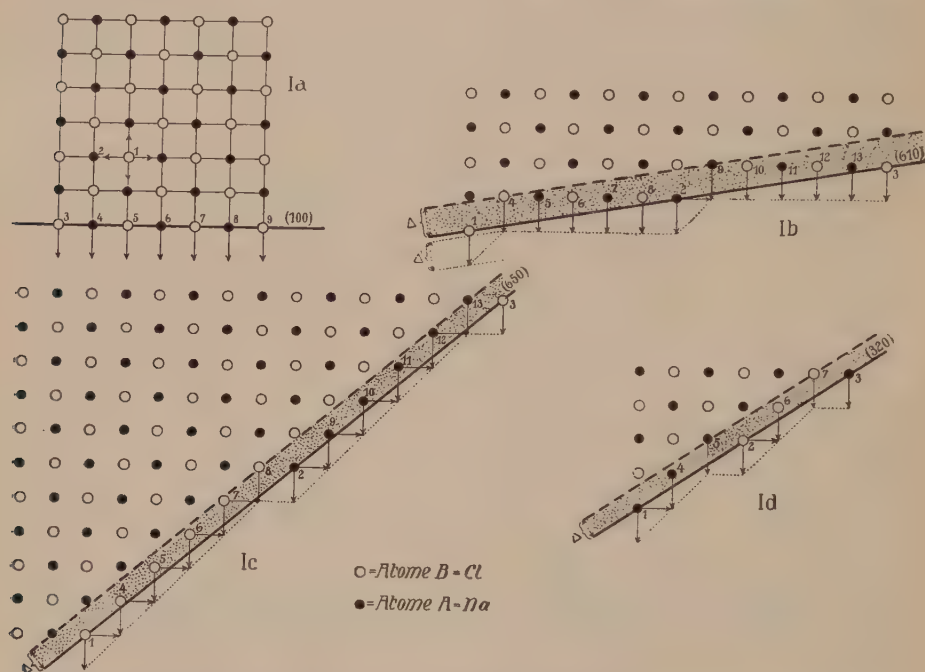


Fig. 540. Struktur von Steinsalz. Anordnung der Masspunkte auf einer Ebene (001). Spuren von Grenzflächen sind eingezeichnet. Innerhalb der punktierten Streifen sind die Massenteilchen noch nicht abgesättigt.

sind die noch nicht abgesättigten Teilchen auf ganze Schichten verteilt, und die Dicke dieser „strukturellen“ Übergangsschichten ist eine gesetzmäßige, berechenbare Funktion von der Flächenlage.

Bezeichnen wir diese Dicke mit $\Delta_{(hkl)}$, so läßt sich von vornherein vermuten, daß eine Grenzfläche (im Sinne der Erörterungen von Seite 642) umso stabiler sein wird, je geringer dieses Δ ist. Denn wenn Δ nicht gleich Null ist, so ist der Bau der Grenzflächen in Wirklichkeit ein treppenförmiger, was von anderen Gesichtspunkten ausgehend vor bereits mehr als 100 Jahren *Haüy* erkannt hat. Beim Anlagern neuer Substanz ändert sich dann sukzessive, vielleicht auch periodisch, der Charakter der Grenzfläche, da seine verschiedenen Punkte ungleichwertige Lage

nach außen haben. Man möchte so denken, daß als eigentlich stabile Grenzflächen nur die in Frage kommen, deren $\Delta = \text{Null}$ ist, und daß das Auftreten anderer Flächen durch den Bruch der Valenzoberfläche an den Kanten zweier Hauptflächen bedingt ist, wobei diejenigen ausgezeichnet sein werden, deren Δ noch relativ klein ist. Die Δ -Werte selbst stehen naturgemäß mit den Belastungsverhältnissen und den Hauptbindungsrichtungen in enger Beziehung, ergeben jedoch besondere Reihenfolgen, die insbesondere einzelne Zonenstücke gegenüber anderen hervortreten lassen. Vizinalflächenbildungen und auf ihnen beruhende Kombinationsstreifungen können so verständlich gemacht werden. Stünden wir auf dem Standpunkte, daß nur die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten die Formenselektion bedingen, so müßten wir folgern, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten v derartige Funktionen von Δ sind, daß mit zunehmendem Δ auch v zunimmt. Aber gerade die Betrachtung dieser Oberflächenverhältnisse hat uns das strukturelle Verständnis dafür geschaffen, daß nicht jeder Ebene der Charakter einer notwendigerweise parallel sich verschiebenden Grenzfläche zukommen muß. So ist auch kaum anzunehmen, daß ein von vielen Forschern postulierter Parallelismus zwischen Oberflächenenergie und Wachstumsgeschwindigkeiten einzig das Problem der Kristallmorphologie zu lösen vermag. Die Oberflächenenergie läßt sich für jede Grenzfläche berechnen, v im Sinne der Normalengeschwindigkeit ist nicht nach allen Richtungen eine reelle Größe.

Für Anatas TiO_2 , dessen äußere morphologische Verhältnisse auf S. 645 u. 650 und dessen Struktur bereits S. 504 beschrieben wurden, ergibt sich zwischen beiden Erscheinungsformen folgender Zusammenhang.

Die Strukturrichtungen ordnen sich nach den kürzesten mittleren Abständen der Ti-Atome wie folgt:

[110] [100] [101] [111] [001] [131] [331].

Nach den Minimalentfernungen (in einzelnen Richtungen sind zweierlei Abstandsverhältnisse vorhanden) ergibt sich die Reihenfolge:

[111] [110] [131] [100] [101] [331].

Der kürzeste Abstand der Sauerstoffatome von den Ti-Atomen fällt nahezu mit [551] zusammen, dessen Richtung von [331] nicht sehr verschieden ist. Man erkennt sofort die enge Beziehung mit den wichtigsten Zonen an Anatas. [110], [100], dann die oszillierende Zone zwischen [331] und [551], untergeordnet [111] und [101], sind charakteristisch.

Hinsichtlich der kürzesten [110]- und der [111]-Bindungen ergeben sich in der Zone [110] ganz bestimmte Abstufungen der Δ -Werte. Sie sind in den Fig. 541 u. 542 dargestellt. Für Punkte auf dem Kreis ist $\Delta = 0$.

Als besondere Minima treten hervor:

1. Hinsichtlich der [110]-Bindungen (Fig. 541):

(001) (119) (117) (115) (114) (113) (112) (111) (110)

2. Hinsichtlich der [111]-Bindungen (Fig. 542):

(111) (001) (110), ferner (113) (115) (112) (331) (221) (117) (335).

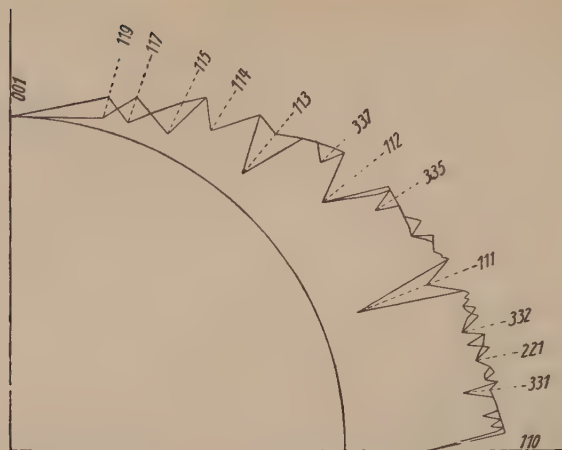


Fig. 541. Zu den $[110]$ -Bindungen gehörige Δ -Werte für die wichtigsten Flächen der Zone $[110]$ von Anatas. Die Δ -Werte sind durch den Abstand vom Kreis dargestellt. Da die eine Hälfte der Ti-Atome zur andern Hälfte spiegelbildlich gruppiert ist, ergeben sich im allgemeinen zwei Δ -Werte, je nachdem, ob man von den durch die einen oder die andern Ti-Atome gebildeten Grenzflächen ausgeht (Parker).

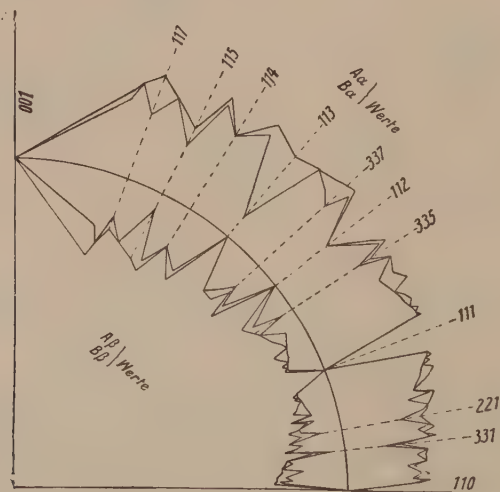


Fig. 542. Zu den $[111]$ -Bindungen gehörige Δ -Werte für die wichtigsten Flächen der Zone $[110]$ von Anatas. Die Größe von Δ wird durch den nach innen oder außen gehenden Abstand vom Kreis gemessen. Die Verschiedenheit der A- und B-Werte hat den gleichen Grund wie die der beiden Δ -Werte in Fig. 541. Überdies ergeben sich noch α - und β -Werte, je nachdem, ob die tetraedrischen Bindungen $[111]$ oder $[11\bar{1}]$ berücksichtigt werden. Daß die Δ -Werte der wichtigsten Flächen wirklichen Minimumscharakter haben, würde sich sowohl hier wie in Fig. 541 noch ausgesprochener zeigen bei Berücksichtigung von Flächen mit komplizierteren Symbolen.

Ein Blick auf die Tabelle der Persistenzzahlen zeigt, daß das alles relativ persistente Flächen sind. Nach P geordnet, hat man in der Zone [110] statistisch die Reihenfolge: (111) (001) (117) (113) (110) (115) (112) (335) (221) (114) (116) (119) usw. Zwischen den Zonen [331] und [551] liegt die merkwürdig häufige Form (1·5·19). In Zone [331] würde (1·5·18), in Zone [551] (1·5·20) liegen, die wirklich in Erscheinung tretende Form ist die mit lauter ungeraden Indizes zwischen den genannten. Flächen mit ungeraden Indizes sind aber bei dieser Struktur hinsichtlich der Belastung und auch hinsichtlich der Δ -Werte ausgezeichnet.

Trotz der naturnotwendigen Komplexheit der Phaenomene lassen die jetzt schon vorhandenen Ansätze und die deutlich erkennbaren Beziehungen zwischen Struktur und Wachstumsformen, mit denen des weiteren die spezielle Mineralogie bekannt machen wird, den allgemeinen Satz als Arbeitshypothese aufstellen:

Die äußere, durch Wachstum erworbene Gestalt eines Kristalles ist das Produkt der inneren strukturell-morphologischen und der während der Kristallisation vorhandenen besonderen molekularen Verhältnisse. Dadurch aber wird die Herausarbeitung der äußeren morphologischen Verhältnisse zu einer der wichtigsten Aufgaben der Kristallographie. Die Kristallgestalten sind ein Abbild der Kristallstrukturen, in jener Projektion gesehen, die durch die speziellen Bildungsverhältnisse bedingt wird. Schon die Art der Flächenentwicklung und die zonalen Beziehungen müssen Schlüsse über die Kristallstruktur und die während der Kristallisation herrschenden Verhältnisse in der molekular dispersen Phase zulassen. Es wird eine Aufgabe vergleichender morphologisch-struktureller Forschung sein, zur Steigerung der Sicherheit solcher Schlußfolgerungen Erfahrungen zu sammeln. An Stelle der einfachen Aufzählung konstaterter Wachstumsformen tritt die bewußte Herausarbeitung der morphologischen Gesetzmäßigkeiten, die jede Kristallart auch zugleich strukturell charakterisieren. Ja, es erscheint durchaus möglich, die Einzelarten morphologisch zu klassifizieren, eine Systematik aufzustellen, die auf die Gesamtmorphologie, das heißt letzten Endes die Verwandtschaften struktureller Art, Rücksicht nimmt. Da gerade in der an diesen Band anschließenden speziellen Mineralogie weitgehend von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht werden wird, möge es genügen, hier einige Hauptzüge entwickelt zu haben, die für jene Betrachtung grundlegend sind.

Fassen wir die in den verschiedenen Kapiteln besprochenen morphologisch deutbaren Beziehungen nochmals zusammen, so resultiert folgender Gesamtüberblick:

Die Erkennung der Regel der Winkelkonstanz gestattet, im Verein mit der Nachprüfung der Gleichwertigkeit gewisser Richtungen auf physikalischem Wege, eine Reihe von Einzelindividuen zusammenzufassen, die verschiedenen Trachten, Habitus und Verzerrungen werden durch eine Idealgestalt ersetzt. Das Rationalitätsgesetz zeigt, ob

zwischen verschiedenen solchen Idealgestalten die Beziehung besteht, die zwischen Flächen einer Kristallart vorhanden sein muß. Dann lassen sich, sofern die analytisch-chemischen Untersuchungen im gleichen Sinne lauten, die verschiedenen Kombinationen der Idealgestalten zu einem Gesamtbild (z. B. einer stereographischen Projektion) vereinigen. Kristallographische Konstanten (Achsenwinkel und Achsenverhältnis), sowie vorhandene Symmetrieklasse charakterisieren in abstraktester Form die betreffende Art.

Aus den verschiedenen, der Natur entnommenen Idealgestalten lassen sich aber auch Tracht- bzw. Habitustypen zusammenstellen, die feinere morphologische Gesetzmäßigkeiten zum Ausdrucke bringen. Und aus allen solchen Habitustypen einer Kristallart resultiert ein Idealhabitus, der in noch vertiefterer Weise als die Zahlenangaben der kristallographischen Konstanten, die Art morphologisch typisiert. Es muß Arbeitsziel der kristallographisch-mineralogischen Richtung bleiben, alle diese morphologischen Charakteristika (zu denen auch die Flächenbeschaffenheiten als wichtige Indizien gehören) mit der Struktur und den beim Kristallisationsvorgang wirkenden chemisch-physikalischen Verhältnissen in Beziehung zu setzen. Die letzteren Verhältnisse sind besonders wichtig zur Erklärung des verschiedenen Habitus ein und derselben Kristallart. Sind die Beziehungen einmal bekannt, so wird es möglich sein, über die Bildungsbedingungen von in der Natur auftretenden Mineralien an Hand morphologischer Studien genauere Aussagen zu machen, als dies mit Hilfe einer rein physikalisch-chemischen Betrachtung möglich ist.

Für die Strukturlehre ergibt sich schließlich, daß nicht nur die physikalischen und chemischen Eigenschaften bei der Strukturbestimmung zu Rate gezogen werden müssen, sondern auch die wachstums-morphologischen. Die Kristallstrukturbestimmung bleibt daher eine Angelegenheit, die nur der physikalisch und chemisch durchgebildete und die kristallographischen Verhältnisse völlig überblickende Forscher mit Erfolg zu Ende führen kann.

b) Auflösung, Ätzung

Den Wachstumserscheinungen durchaus in Parallele zu stellen sind die Lösungserscheinungen. Es handelt sich gewissermaßen um ein negatives Wachstum. Auch die Auflösungsgeschwindigkeit ist daher eine Funktion der Richtung, und es ist im höchsten Grad wahrscheinlich, daß unter sonst gleichen Umständen die Minima der Lösungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten miteinander übereinstimmen. Jedoch spricht man auch dann von einem Lösungsvorgang wenn es sich in Wirklichkeit um eine Zersetzung unter Bildung einer molekular dispersen Phase handelt. Durch solche Versuche stellt

man daher eher die Abhängigkeit des Ablaufes einer chemischen Reaktion von der Richtung des Angriffes fest. Daß eine solche Abhängigkeit vorhanden sein muß, ist vom strukturellen Standpunkte aus eine Selbstverständlichkeit. Naturgemäß wird hier die Art des Zersetzungsmittels von noch größerem individuellen Einflusse sein, indem es sich in verschiedenen Medien oft um ganz verschiedene Reaktionskomplexe handelt. *Kohlschütter* hat Reaktionen, bei denen das morphologische Element der Substanzen eine wesentliche Rolle spielt, topochemische genannt. Ihnen wären diese Vorgänge in erster Linie zuzuordnen.

Über gemessene Unterschiede von Lösungs- und Zersetzungsgeschwindigkeiten (v) mögen folgende Zahlenbeispiele Auskunft geben:

Poppe fand, ausgehend von Kombinationen des Würfels mit Rhombendodekaeder, für Steinsalz bei 30° folgende Auflösungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Untersättigung (wässrige Lösung).

Untersättigung, d. h. Differenz der Anfangskonzentration der Lösung gegenüber der Sättigungskonzentration	v für (001)	v für (110)	$\frac{v(001)}{v(110)}$
0,5 %	0,185	0,209	$0,896 \pm 0,020$
1 %	0,509	0,540	$0,945 \pm 0,011$
2 %	1,009	1,006	$1,003 \pm 0,010$

Wie zu erwarten ist, haben bei stärkerer Untersättigung die individuellen Eigenheiten der Flächen untergeordnete Bedeutung.

Hamberg hat, indem er mäßig verdünnte Salzsäure auf Kalkspat (CaCO_3) einwirken ließ, bei 15° folgende Relativwerte für die Lösungsgeschwindigkeiten der Flächen bekommen:

$$(10\bar{1}1) (02\bar{2}1) (10\bar{1}0) (0001) (01\bar{1}2) (10\bar{1}4) (20\bar{2}1) \\ 159 : 149 : 335 : 551 : 580 : 740 : 726$$

Becke fand, daß die Lösungsgeschwindigkeiten von (100):(111):(110) des Fluorits (CaF_2) in Sodalösungen sich verhalten wie 2,29:1,74:1, in Salzsäurelösungen aber wie 1,00:2,65:4,45.

Wenn der Widerstand gegen den Angriff eines Lösungsmittels in denjenigen Richtungen am kleinsten ist, die sich auch in bezug auf das Wachstum als relativ instabil erweisen (größte Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen), so müssen die Ecken und Kanten natürlich gewachsener Kristalle stärker angegriffen werden als die Flächen. Das ist nun in der Tat oft zu beobachten. Es tritt im Anfang eine Verrundung ein (Korrosion, korrodierte Kristalle). Ziemlich ebene derart entstandene Abstumpfungsflächen an den Kanten werden Praerosionsflächen genannt.

Schnorr gibt folgendes Beispiel der Veränderung der Kristallform durch Auflösung an. Ein Steinsalzwürfel in einer um 0,25% untersättigten Kochsalzlösung mit 5% Harnstoffzusatz bildet zunächst durch Auflösung an den Würfelkanten Flächen

eines Tetrakishexaeders aus (Fig. 543a), die sich auf Kosten der Würfelflächen vergrößern, bis diese verschwinden (Fig. 543b). Nun beginnen an den Ecken Ikositetraederflächen zu erscheinen (Fig. 543c), die die Tetrakishexaederflächen zurückdrängen (Fig. 543d). Das Ikositetraeder hat scharfe Kanten, aber doppelt gekrümmte Flächen.

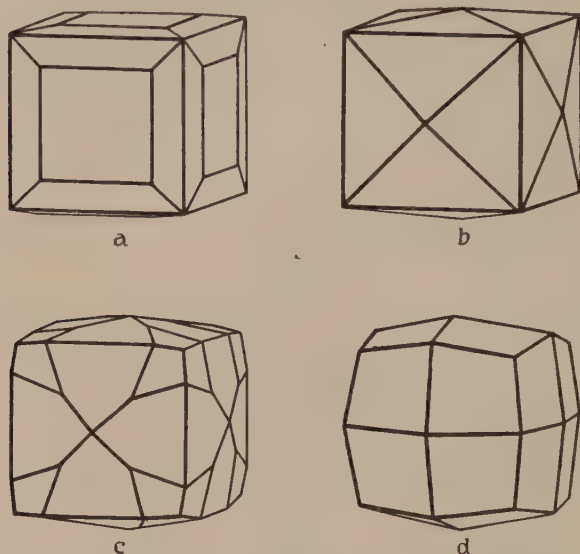


Fig. 543. Erscheinungen beim Auflösen eines Steinsalzwürfels in schwach untersättigter NaCl-Lösung mit 5 % Harnstoffzusatz (nach Schnorr).

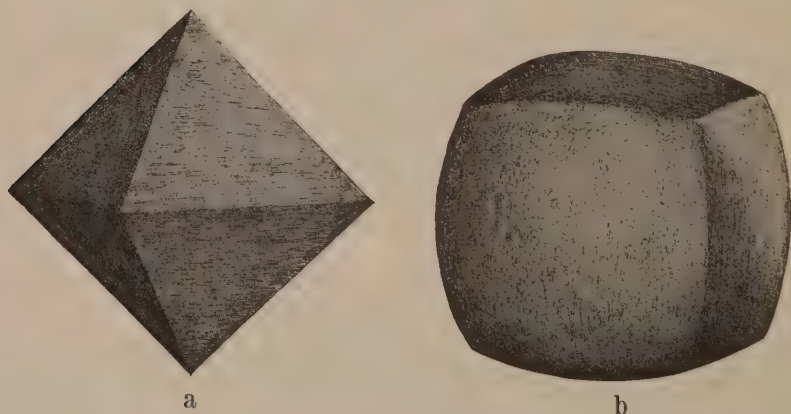


Fig. 544. Magnetit. a Wachstumsform, b aus einer Kugel durch Lösung in konzentrierter Salzsäure entstanden.

— Gewöhnliche Wachstumsform von Magnetit, $[\text{Fe}_2\text{O}_4]\text{Fe}$, und fortgeschrittenes Stadium eines Lösungsversuches mit konzentrierter Salzsäure an einer Kugel von Magnetit sind in Fig. 544 dargestellt. Die Reziprozität des Wachstums- und Auflösungs Vorganges zeigt sich mit besonderer Deutlichkeit: Ecken beim Wachstum entsprechen Flächen bei der Auflösung und umgekehrt.

Am übersichtlichsten sind Versuche an Kugeln, die aus den Kristallen geschnitten werden (*Lavizzari, Goldschmidt* usw.). Die Stellen größter Lösungsgeschwindigkeit treten hierbei als matte Abplattungen hervor, bis schließlich eine Form entsteht, die an einen sehr kombinationsreichen Kristall erinnert.

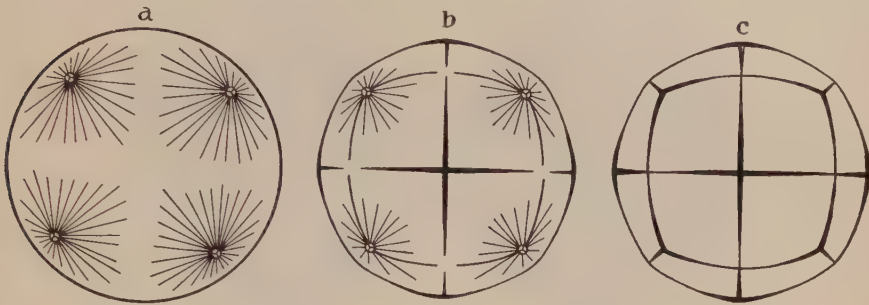


Fig. 545. Erscheinungen beim Auflösen einer Steinsalzkugel in 5 % Harnstofflösung (nach *Schnorr*).

In der gleichen Lösung, deren Zusammensetzung vorhin erwähnt wurde, hat *Schnorr* Kugeln von Steinsalz der Auflösung unterworfen. An den Polen der Oktaederflächen entstanden zunächst dreiflächige Ätzgrübchen, die radialstrahlig als Rinnen um die Pole gruppiert waren. An den Polen der Würfelflächen blieben Kanten zurück. Die Ätzgrübchen verschwanden dann nach und nach, es entstand ein Ikositetraeder mit gerundeten Flächen (siehe Fig. 545). Daß die Form der Ätzgrübchen, und, wie wir jetzt sehen, auch ihre erste Anordnung bei kugeligem Ausgangsgebilde über die Kristallsymmetrie Auskunft geben, ist bereits Seite 167 erwähnt worden.

Nacken erhielt beispielsweise beim Ätzen einer β -Quarkugel durch Flußsäure bei 30° die aus Fig. 546 hervorgehende Verteilung der Ätzeindrücke (Kugel von oben, in Richtung der c-Achse gesehen). Der trigonale Charakter ist gut erkennbar. Die Verteilung wird oberhalb 575° hexagyrisch, der Umwandlung von β - in α -Quarz entsprechend. Das Auftreten neuer Digyren in der Äquatorialebene, bei gleichzeitigem Verschwinden des polaren Charakters der ursprünglich vorhandenen, ist auch aus der Verteilung der Ätzeindrücke in der Äquatorzone erkenntlich (Fig. 547 und Fig. 548). Die Bilder zweier mit Kalilauge, bzw. Flußsäure geätzter Turmalinkugeln, Fig. 549, zeigen, neben der Beziehung der Ätzfiguren zur Symmetrie des Kristalls, auch die Abhängigkeit des Ätzvorganges von der Art des Lösungsmittels.

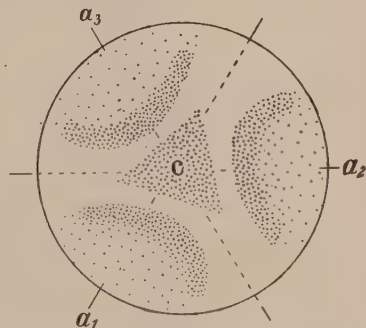


Fig. 546. Verteilung der Ätzfiguren auf einer Kugel von β -Quarz (nach *Nacken*). Von oben in Richtung der c-Achse gesehen.

Die Endstadien solcher Lösungsversuche geben uns, sofern es sich um ein Lösungsmittel handelt, das nach Sättigung zur Auskristallisation des Minerals befähigt ist, gewissermaßen ein negatives Bild der Wachs-

tumsmorphologie. Die Kanten entsprechen mehr oder weniger Hauptentwicklungs-zonen. Die flächenartig abgeplatteten Stellen stehen senkrecht zu Richtungen größter Lösungsgeschwindigkeit, im allgemeinen daher auch größter Wachstumsgeschwindigkeit. Dabei ist es oft als ein Gegensatz empfunden worden, daß die ersten Ätzgrübchen da entstehen, wo nachher Ecken und Kanten zurückbleiben, also größter

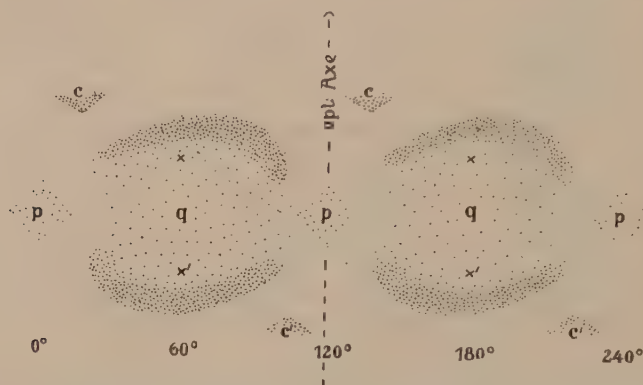


Fig. 547. Ätzung einer Kugel von β -Quarz längs der Äquatorialebene.

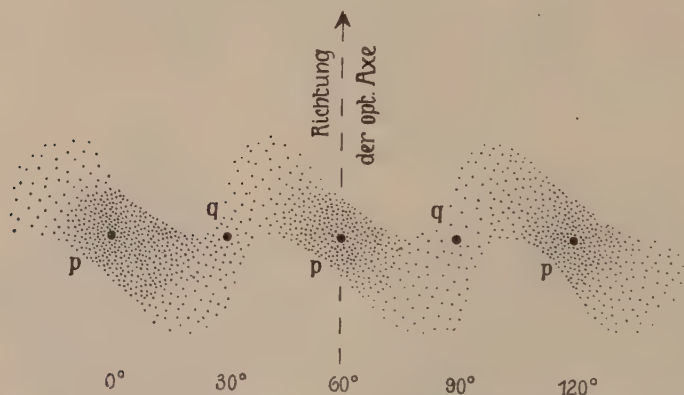


Fig. 548. Verteilung der Ätzfiguren längs der Äquatorialebene von α -Quarz (nach *Nacken*).

Widerstand herrscht. Man hat direkt von einer Umkehr des Lösungsvorganges in seinem Verlauf gesprochen. Der Gegensatz verschwindet aber sofort, wenn wir uns überlegen, wie Ätzgrübchen entstehen.

Die Ätzfiguren (zu deren Erforschung u. a. *Baumhauer*, *Becke*, *Johnsen* und *Groß* beigetragen haben) sind die Folgen kleiner, äußerer Inhomogenitätsstellen, an denen der Lösungsvorgang einsetzt. In eine solche Wunde wird das Lösungsmittel sich zunächst um so intensiver einbohren, je größer die Differenzen des Widerstandes in den einander benach-

barten Richtungen sind. Gerade auf einem Flächenelement, das dem Angriff starken Widerstand entgegensetzt, senkrecht zu dem also ein ausgesprochenes Minimum der Wachstumsgeschwindigkeiten herrscht, werden durch eine Inhomogenität dem Angriff Stellen bloßgelegt, die sich ganz anders verhalten.



Fig. 549. Ätzung von Turmalinkugeln (in Richtung der c-Achse gesehen) mit Ätzkali (links) und Flußsäure (rechts). Die oberen Figuren entsprechen dem analogen, die unteren dem antilogen Pol (siehe Seite 343).

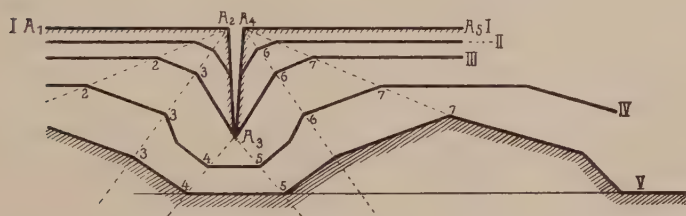


Fig. 550. Entstehen von Ätzgrübchen bzw. Ätzhügeln (nach Groß).

Ausschlaggebend für den Verlauf des Ätzvorganges nach einer Fläche sind somit die Verhältnisse der Lösungsgeschwindigkeiten dieser Fläche zu denen der benachbarten Flächen, die infolge der Inhomogenitäten ins Spiel der Erscheinungen treten können.

Ein denkbarer Ätzvorgang ist nach Groß in Fig. 550 dargestellt. A_1 — A_5 ist die Ausgangsfläche, die durch eine keilförmige Diskontinuität unterbrochen ist.

Das Ätzmittel greift zunächst die Ecken A_2 , A_4 an und bildet so Flächen größter Lösungsgeschwindigkeit. Es greift immer tiefer ein, bis in der Tiefe schließlich eine Fläche minimaler Lösungsgeschwindigkeit parallel der Ausgangsfläche sich bildet und die Grube sich verbreitert. Da die zuerst gebildeten Flächen als benachbarte zu einer Hauptfläche allgemeinste Lage besitzen (Vizinalflächen), gehorcht ihre Verteilung immer dem wirklichen Symmetriegesetz und läßt so die Flächensymmetrie erkennen.

Man findet daher auf den Hauptwachstumsflächen, die ja meistens zugleich Flächen relativ kleiner Lösungsgeschwindigkeit sind, die schönsten Ätzgrübchen. Auf weniger wichtigen Flächen bilden sich, da der allgemeine Abtrag größer wird, eher Ätzhügel, das heißt, es bleiben durch Inhomogenitäten erzeugte Erhabenheiten stehen. Die Begrenzungsflächen der Ätzfiguren selbst sind je nach dem Stadium der Ätzung Flächen kleinen oder großen Widerstandes. Sie liegen oft in charakteristischem, zonenartigem Verband (Ätzzonen). Wegen des in Fig. 550 skizzierten Ätzverlaufes ist es häufig nicht leicht, diese charakteristischen Verbandsverhältnisse morphologisch zu deuten. Besonders interessant ist die Untersuchung der Lichtreflexe dieser Vizinalflächen (*Goldschmidt*). Es entstehen Lichtfiguren, welche die Flächensymmetrie ebenfalls zum Ausdruck bringen.

II. Allgemeine Lehre von den sogenannten amorphen Mineralien

Ist eine Schmelzlösung vollständig zu Kristallen erstarrt, so ist aus einem homogenen System ein heterogenes geworden. Betrachten wir die Schmelze, nachdem von der sich zuerst ausscheidenden Kristallart eine große Zahl von Kristallen gebildet worden ist, die (bei ähnlichem spezifischem Gewicht, gleichmäßiger Abkühlung und erheblicher Viskosität der Lösung) unregelmäßig darin verteilt sind. Das System ist in diesem Moment heterogen zweiphasig. Die kristallisierte Phase ist, den ausgewachsenen Kristallkeimen entsprechend, in eine Reihe von Einzelindividuen (Teilchen) getrennt, die vollständig von Lösung umgeben sind. Ein derartiges heterogenes System nennt man dispers. Die zerteilte, kristallisierte Phase ist die disperse Phase, das Lösungsmittel ist das Dispersionsmittel.

Verfolgen wir nun die Entstehungsgeschichte eines derartigen, deutlich dispersen Systemes nach rückwärts. Jeder Einzelkristall hat durch Wachstum seine jetzige, makroskopisch erkennbare Größe gewonnen. Die Dispersität muß offenbar schon lange vor der Erkenn-

barkeit der einzelnen Teilchen der dispersen Phase bestanden haben. Mit unbewaffnetem Auge können wir in normaler Sehweite höchstens noch die Entfernung zweier einen Abstand von $730000 \cdot 10^{-8}$ cm besitzenden Punkte als solche erkennen. Auf eine solche Strecke kommen mehr als 10^5 Molekül- oder Atomabstände, auf einen würfelförmigen kleinsten Kristall von diesen Dimensionen somit über 10^{15} Moleküle. Die Kristalle haben sich vor Sichtbarwerden als disperse Phase gebildet, es lag schon vorher ein disperses System vor, lediglich mit bedeutend kleinerer Teilchengröße der dispersen Phase (größerem Dispersitätsgrad).

Die Vorgänge in dem makroskopisch nicht mehr erkennbaren heterogenen System sind aber gerade für die Erkennung des Wesens der Kristallisation wichtig.

Das Mikroskop gestattet uns zunächst, die Grenzen der Sichtbarkeit bedeutend herabzusetzen. Unter *Apertur* (a) eines Objektivsystemes des Mikroskopes versteht man das Produkt aus Brechungsindex und Sinus des halben Öffnungswinkels der Objektivlinse, also $a = n \sin \frac{\alpha}{2}$. Dann gilt für senkrechte Beleuchtung, daß zwei Punkte bei Benützung einer Lichtwellenlänge λ eben noch getrennt erscheinen, wenn ihr Abstand $\delta = \frac{\lambda}{a}$ ist.

Bei schiefer Beleuchtung braucht im günstigsten Falle δ nur gleich $\frac{\lambda}{2a}$ zu sein.

Um δ möglichst klein zu machen, muß λ möglichst klein, a möglichst groß sein.

Mit *Köhlers* Kadmium-Magnesiumlicht läßt sich λ auf $2750 \cdot 10^{-8}$ cm herabsetzen. Mit Linsen aus Bergkristall und mit einer Immersionsflüssigkeit von Glycerin läßt sich a = auf 1,3 erhöhen (für Trockensysteme meist unter 1,0). Dann sind bei schiefer Beleuchtung noch δ von $1100 \cdot 10^{-8}$ cm erkennbar. Unterhalb dieser Grenze ist auch mit dem Mikroskop eine objekttreue Abbildung nicht mehr möglich. Hingegen können wir mit Hilfe des Ultramikroskopes von *Siedentopf* und *Zsigmondy* noch bei kleinerer Teilchengröße der dispersen Phase wenigstens das Vorhandensein eines dispersen Systemes erkennen. Teilchen, deren Dimensionen unter der Lichtwellenlänge sind, werden beim Auftreffen von Lichtstrahlen selbstleuchtend, indem sie nach allen Seiten des Raumes Beugungsstrahlen aussenden. Man läßt auf ein disperses System mit submikroskopischer Teilchengröße seitlich einen intensiven Lichtkegel auftreffen, der nicht direkt in das durch ein Mikroskop beobachtende Auge gelangt. Nur die von jedem einzelnen Teilchen ausgehenden Beugungsstrahlen gelangen ins Auge, sie werden vorher durch ein Linsensystem gesammelt und geben so für ein jedes Teilchen ein helles Beugungsbildchen auf dunklem Grund. Umso kleinere Teilchen können sichtbar gemacht werden, je heller die Lichtquelle, also auch die Intensität der abgebeugten Strahlen ist. Die hellste Lichtquelle ist das Sonnenlicht, ihr am nächsten kommt Licht von Bogenlampen. Die Intensität der gebeugten Strahlen ist außerdem von der Teilchengröße und der Differenz zwischen den Brechungsindizes der dispersen Phase und des Dispersionsmittels abhängig. Sie nimmt mit dem Quadrat des Teilchenvolumens, beziehungsweise der 6. Potenz des Radius zu. Stoffe mit hohem Brechungsindex geben größere Helligkeit; so lassen sich bei Anwendung von Sonnenlicht im Ultramikroskop Goldteilchen in wässriger Lösung bis zu $60 \cdot 10^{-8}$ cm sichtbar machen, organische Teilchen aber nur bis etwa $300 \cdot 10^{-8}$ cm. (Die Zahlen geben immer die Durchmesser an.)

Man nennt Teilchen von mikroskopischen Dimensionen bis zu $1000 \cdot 10^{-8}$ cm Mikronen, Teilchen von $1000 \cdot 10^{-8}$ cm bis zu Molekül-

größen Ultramikronen, und zwar Submikronen, wenn sie im Ultramikroskop sichtbar werden, Amikronen, wenn ihre Existenz nicht direkt nachweisbar ist. Die Vergrößerung des Dispersitätsgrades führt uns schließlich zu der als homogen angesprochenen Lösung, in der die einzelnen Moleküle nicht mehr zu größeren Agglomeraten vereinigt sind oder in der die Kristallisation noch nicht begonnen hat. Die echte Lösung mit Molekül- oder Ionenteilchen erscheint in diesem Sinne als disperses System mit maximalem Dispersitätsgrad. Die übliche Bezeichnung der Systeme mit zunehmendem Dispersitätsgrad ist daher die folgende:

Dispersionen	Dispersoide	Maximaldisperse Systeme
Teilchengröße über $1000 \cdot 10^{-8}$ cm Durchm.	Teilchengröße von $1000 \cdot 10^{-8}$ cm bis ca. $10 \cdot 10^{-8}$ cm, das heißt bis zu molekularen Dimensionen (Ultramikronen).	Echte Lösungen.
Grobe Dispersionen: Teilchengröße über $2000000 \cdot 10^{-8}$ cm (über 0,2 mm).	Derartige disperse Systeme heißen auch Kolloide.	Molekelgröße: meist um $1-10 \cdot 10^{-8}$ cm, bei organischen Molekülen aber bis $250 \cdot 10^{-8}$ cm und darüber.
Mikronen-Dispersionen:		
a) Mittlere Dispersionen: Teilchengröße von $2000000 \cdot 10^{-8}$ bis $200000 \cdot 10^{-8}$ cm.		
b) Feine Dispersionen: von 200000 bis $20000 \cdot 10^{-8}$ cm Teilchengröße.		
c) Feinste Dispersionen: von $20000 \cdot 10^{-8}$ cm bis $1000 \cdot 10^{-8}$ cm Teilchengröße.		

Man hat lange die Vorgänge in dispersoiden Systemen unberücksichtigt gelassen, so daß *Wo. Ostwald* mit Recht von der Welt der vernachlässigten Dimensionen sprechen konnte. Heute befaßt sich ein besonderer Zweig der Chemie und Physik, die Kolloidchemie (Dispersoidchemie, Kapillarchemie) mit derartigen Systemen, und auch die Mineralogie (besonders durch *F. Cornu*) hat begonnen, Erscheinungen dieser Art in ihrem Gebiet größere Aufmerksamkeit zu schenken.

Wie wichtig die dispersoidchemische Betrachtung für eine Reihe mineralogisch bedeutsamer Phänomene ist, möge in folgendem an einigen Beispielen gezeigt werden. Was der Mineraloge als amorphe Mineralien bezeichnet, läßt sich in drei Gruppen einteilen: A Gläser, B kryptokristalline oder dichte Mineralien, C Gele.

A. Die Gläser

Bereits zu Anfang (Seite 16) ist bemerkt worden, daß wir uns im Gas- oder Flüssigkeitszustand die Moleküle in ständiger Bewegung denken müssen, sie prallen dabei zusammen, werden vom geradlinigen Weg abgelenkt, so daß sie zickzackartige Bahnen einschlagen. Durch dieses Zusammentreffen und Wiederabstoßen durchkreuzen sie im Mittel einen relativ kleinen Raum, sie entfernen sich von ihrer Ausgangslage nach allen Seiten im Mittel um nur relativ kleine Beträge. Man nennt diese berechenbare Größe die freie Weglänge. Sie ist natürlich von der Intensität der Bewegung (Temperatur) und der Konzentration (das heißt der Zahl der Teilchen in der Volumeneinheit) sowie der Molekülgröße abhängig.

Wenn nun in einer Flüssigkeit oder einem Gas (bei Sublimation, bezw. Reaktion) die Sättigungskonzentration in bezug auf Kristalle erreicht oder überschritten wird, so bedeutet dies, daß (bis zu einer gewissen Konzentrationserniedrigung) zusammenprallende Teilchen zusammengehalten werden und sich nicht mehr lösen, oder dynamisch gesprochen, daß von nun an die Agglomeration über den Zerfall dominiert und ein so entstehendes Ultramikron weiterwachsen kann. Auch auf dieses Ultramikron werden noch Molekeln des Lösungsmittels prallen, und je kleiner das Ultramikron ist, umso mehr wird es diesen Stößen nachgeben und infolgedessen in ständiger Bewegung sein. Diese Bewegung heißt nach ihrem Entdecker *Brownsche Bewegung*.

Durch die *Brownsche Bewegung* wird im Anfangstadium der Kristallisation das Wachstum der Kristalle (worauf besonders *von Weimarn* aufmerksam machte) auf zweierlei Arten möglich sein. Einmal durch molekulare Neuanlagerung, zweitens aber dadurch, daß kleine, noch leicht bewegliche Ultramikronen zusammenstoßen (aggregative Kristallisation). Im letzteren Fall kann, je nach der Größe und den richtenden Kräften, vollständige Parallelstellung der Einzelteilchen zu einem Gesamtkomplex eintreten (einfacher neuer Gesamtkristallkeim) oder bloß teilweise (Zwillingskeime) oder schließlich gar keine gesetzmäßige gegenseitige Orientierung (aggregatives Ultramikron). Wenn nun beispielsweise bei der raschen Erstarrung von Schmelzen (den natürlichen Magmen) die Viskosität der Lösungen beim Kristallisationsbeginn schon sehr groß ist und bei der raschen Temperaturerniedrigung ständig wächst, bis ein den festen Phasen entsprechender mechanischer Zustand sich einstellt, so sind die molekularen und ultramikronartigen Beweglichkeiten stark eingeschränkt, neue Kristallkeime können sich nicht bilden, die schon gebildeten können nicht mehr weiter wachsen. Es entstehen die Gläser, die somit als unterkühlte Schmelzlösungen aufgefaßt werden müssen. Sehr oft werden aber in ihnen bereits kleine

Kristallkeime vorhanden sein, sei es in Form von Amikronen oder Submikronen. Ist bei dem Erstarrungsbeginn die Möglichkeit der Kristallbildung noch vorhanden, bei tieferen Temperaturen aber nicht mehr, so entstehen Kristalle in einer glasigen oder hyalinen Grundmasse. Kompakte, wasserarme Gesteinsgläser werden Obsidiane genannt; wasserreiche heißen Pechsteine, schaumig poröse Bimssteine. Die natürlichen Gläser dürfen zu den Mineralien gerechnet werden, wenn sie mikroskopisch noch völlig homogen erscheinen. Ihre Zusammensetzung ist aber natürlich wechselnd, sie besitzen ferner keine Eigenform, sie sind amorph. Ihr Zustand stellt kein stabiles Gleichgewicht dar. Der Kristallisationsprozeß, der zur stabilen Phasengemeinschaft geführt hätte, ist lediglich wegen Bewegungshinderung ausgeblieben.

Die Einzelmoleküle und ultramikronischen Kristallkeime haben ständig die Tendenz, zu Kristallen auszuwachsen; die Wachstumsgeschwindigkeit und das Diffusionsbestreben besitzen jedoch nur sehr kleine Werte. Irgendwelche günstigen äußeren Umstände, wie mechanische Bearbeitung, Erhitzen in Dämpfen und Gasen oder nachträglich länger dauernde Temperaturerhöhung begünstigen die Kristallbildung. Die vorher homogen erscheinenden Gläser werden trübe, sie beginnen zu entglasen. Die Kristallkeime wachsen, bis sie ultramikroskopisch oder mikroskopisch sichtbar werden. Wir lernen hier eine allgemeine Erscheinung dispersoider Systeme kennen. Dispersoide Systeme stellen nie stabile Gleichgewichte dar. Es liegt immer eine Tendenz vor, den Dispersitätsgrad zu ändern; sie müssen durch besondere Faktoren haltbar gemacht werden.

B. Die „amorph“ dichten Mineralausbildungen

Von den Vorgängen im ultramikroskopischen Gebiet hängt es auch wesentlich ab, ob bei einer Kristallisation deutlich erkennbare Einzelkristalle oder ob ein dichter Ausfällungsschwarm entsteht.

Tritt nach *von Weimarn* in einer wenig konzentrierten Lösung eine geringe Übersättigung ein, so bilden sich verhältnismäßig wenige, weit voneinander entfernte Kristallkeime, die kaum durch Aggregatkrystallisation wachsen können. Erst nach langer Zeitdauer bei immer weiter wirksamer Übersättigung können daraus durch Molekularwachstum erkennbare Kristalle entstehen. Unter anderen Umständen bleibt die Lösung zunächst ultramikroskopisch dispers mit kleinen Teilchen in viel Lösungsmittel (Sol).

Sind Übersättigung und Konzentration mäßig, so bilden sich ziemlich viel Keime, die molekular und aggregativ weiterwachsen können. Es entsteht je nach den Umständen ein deutlich kristalliner oder ein mikrokristalliner Niederschlag. Je größer die Zahl der Keime wird, umso mehr heben sie die Übersättigung auf und wachsen nur noch durch Aggregatbildung weiter. Je rascher diese Aggregatbildung vor sich geht, umso geringer wird die Orientierungsmöglichkeit sein. Es ent-

stehen so mikroskopisch erkennbare Teilchen, die ziemlich regellose Aggregate darstellen und daher optisch nicht als einheitliche Kristalle reagieren. Die Teilchen erscheinen statistisch isotrop. Viele der sogenannten amorphen Niederschläge des Chemikers sind auf diese Weise entstanden. Manche Mineralien kommen in derartigen, dichten oder pulverigen, kryptokristallinen Ausbildungen vor. Früher hat man auch Mineralien oder gar Mineralgemenge amorph genannt, die seit der Benützung des Mikroskopes sich noch als deutlich kristallin zusammengesetzt erwiesen haben. Dabei ist aus bald zu erwähnenden Gründen (Oberflächenenergie) bei feinkörnigen Aggregaten eine Tendenz vorhanden, größere einheitliche Individuen zu bilden. Der diesbezügliche Vorgang der Sammelkristallisation tritt unter günstigen Umständen häufig ein.

Wenn schließlich bei starker Übersättigung und sehr zahlreicher Keimbildung überhaupt nur noch Aggregatkristallisation eintritt, die ultramikroskopischen Kerne sehr genähert sind und sich oft berühren, entstehen viskose, gallertartige Gebilde: die Gele (von der Art und Konsistenz der Gelatine). Die Gele bilden sich auch öfters spontan aus den Solen oder gehen durch Verdunstung des Dispersionsmittels aus ihnen hervor. Sole und Gele sind dispersoide oder kolloidale Systeme. Bilden sie sich aus wässrigen Lösungen, so heißen sie Hydrosole und Hydrogele.

C. Hydrosol- und Hydrogelbildung im Mineralreich

Wie Hydrosole und Hydrogele in Abhängigkeit vom Konzentrationsgrad und dem Kristallisationsvermögen entstehen können, haben wir soeben gesehen. Dispersoide (kolloide) Systeme von diesem Charakter sind aber auch auf mannigfache andere Arten darstellbar. Sie sind Hauptprodukte bei der Verwitterung.

Bei Teilchen von der Größe der Ultramikronen spielt nun die Oberfläche dem Volumen gegenüber eine große Rolle. Ein Kristall in einer Lösung besitzt ja eine Grenzschicht, die den Übergang vom kristallisierten in den flüssigen Zustand vermittelt (siehe S. 638). Mit dieser Grenzschicht steht einerseits der Kristall, andererseits die Lösung im Gleichgewicht. Die Grenzschicht wird selbst wieder gegen den Kristall hin allmählich in die normale Kristallstruktur, gegen die Lösung in die normale Lösung übergehen. In dispersoiden Systemen ist diese Grenzregion das Wesentliche der kleinen Teilchen, die deshalb oft nicht mehr als Kristalle angesprochen werden können. Währenddem in Dispersionen mit mikro- bis makroskopischen Teilchen zwischen Suspensionen (disperse Phase fest, kristallisiert) und

Emulsionen (disperse Phase wie das Dispersionsmittel flüssig) unterschieden werden kann, ist es daher fraglich, ob bei ultramikroskopischer Teilchengröße die von *Wo. Ostwald* vorgeschlagene Unterscheidung in Dispersoide und Emulsoide durchführbar ist.

Die starke Oberflächenentwicklung verleiht allen diesen Systemen einen ganz besonderen Charakter. Ein Bestreben, die Oberfläche zu verringern, also die Korngröße zu erhöhen, ist vorhanden. Wenn in einem Sol eine Dispersitätsverringerung stattfindet, spricht man von Koagulationen, Flockungen, Pektisationen.

Indem Teilchen, die selbst Lösungsmittel und Ausfallschubstanz enthalten, zu größeren Flocken zusammentreten, entsteht nicht etwa ohne weiteres ein Kristall, sondern ein Aggregat von nicht mehr frei beweglichen Ultramikronen mit wechselndem Gehalt an Lösungsmittel. Nun sind die Ultramikronen oder auch Mikronen im Hydrosolzustand oft elektrisch geladen, beispielsweise die in der Natur so häufig entstehenden Zerteilungen von

Eisenoxyd, bezw. Eisenhydroxyd⁺,

Aluminiumoxyd, bezw. Aluminiumhydroxyd⁺, die von Siliciumhydroxyd⁻.

Setzt man einen Elektrolyten (z. B. ein dissoziierendes Salz) zu einem Dispersoid mit elektrisch geladenen Teilchen, so werden Ionen aufgenommen, die eine Entladung der Teilchen zur Folge haben. Die Teilchen stoßen sich nun nicht mehr ab, sondern werden bei gegenseitiger Annäherung zusammenflocken. Auf ⁺ geladene Teilchen wirken in diesem Sinne natürlich die ⁻ -Ionen und umgekehrt. Man nennt das eine Koagulation durch Aussalzen, sie tritt sogar bei grobdispersen Systemen noch auf und ist für die Sedimentbildung von großer Bedeutung. Es verhalten sich die fällenden Wirkungen eines einwertigen zu der eines zweiwertigen und zu der eines dreiwertigen Ions ungefähr wie 1 : 20 : 350, das heißt, ein dreiwertiges Ion vermag in $\frac{1}{350}$ Konzentration dieselbe Wirkung auszuüben wie ein einwertiges Ion in $\frac{1}{1}$ Konzentration. (Hier und da wird auch ein Verhältnis 1 : 20 : 1000 gefunden.)

Im übrigen hängt der Einfluß sehr von der Konzentration der Elektrolytmengen ab.

Je größer die Teilchen werden, umso wirksamer wird der Einfluß der Gravitationskraft, die Dispersionsmittel und disperse Phase trennen will. Ist die disperse Phase spezifisch schwerer, so tritt Sedimentation ein, ist sie leichter, so findet ein Entrahmen statt. Man kann, wenn die Teilchen nicht zu groß sind, die Geschwindigkeit des Absatzes unter dem Einfluß der Schwerkraft nach der sogenannten *Stokes'schen* Formel berechnen.

$$V = \frac{2}{9} g \cdot r^2 \frac{d-d_0}{\eta}$$

wobei V die Geschwindigkeit des sich absetzenden Teilchens in cm pro Sekunde ist,

g = die Schwerkraft in Dynen (= 981),

r = der Teilchenradius in cm,

d = die Dichte des Teilchens, d_0 = die Dichte des Dispersionsmittels,

η = die innere Reibung des Dispersionsmittels (für Wasser bei $20^\circ = 0,01$).

Für Ton vom spezifischen Gewicht 2,65, der in Wasser sinkt, würde $V = 35970 r^2$.

Folgende Zusammenstellung nach *Wiegner* mag über den großen Einfluß der Teilchengröße auf die Sedimentation orientieren.

Um unter dem Einfluß der Schwerkraft eine Wasserschicht von 10 cm Höhe zu durchlaufen, brauchen Tonteilchen:

vom Durchmesser	Zeit
10 μ = $100000 \cdot 10^{-8}$ cm	18 Minuten 32 Sekunden
1 μ = $10000 \cdot 10^{-8}$ cm	30 Stunden 53 Minuten
0,1 μ = $1000 \cdot 10^{-8}$ cm	128 Tage 17 Stunden
0,01 μ = $100 \cdot 10^{-8}$ cm	35 Jahre 97 Tage.

Wird ein beigesetztes Salz wieder ausgewaschen, so tritt bei vielen Kolloiden, besonders auch den Verwitterungskolloiden, von neuem eine Dispersitätsvergrößerung ein. Der Solzustand wird wieder hergestellt (Dispergierung, Peptisation). Auch Zusatz geringer Mengen chemischer Reagentien kann Peptisation zur Folge haben. Andererseits kann bloße Vermehrung des Dispersionsmittels, sogenannte Quellung, aus gewissen Gelen wieder ein Sol bilden. Derartige Kolloide heißen reversibel. Bei anderen erfolgt die Dispergierung nicht mehr; sie sind irreversibel.

Doch gibt es auch Kolloide, die bei nicht zu starker Entwässerung sich immer noch peptisieren lassen, bei stärkerer Entwässerung aber nicht mehr. Es findet beim Trocknen eine fortdauernde Veränderung in der Struktur der Teilchen statt, die schließlich die Rückverwandlung in den Solzustand verunmöglicht. Die irreversiblen Kolloide sind im allgemeinen koagulierenden Einflüssen gegenüber viel empfindlicher (lyophob) als die reversiblen (lyophil). Wenn nun zu einem irreversiblen Kolloid eine kleine Menge eines typisch reversiblen hinzugesetzt wird, so schützt dieses das irreversible weitgehend gegen Koagulation und noch intensivere Veränderungen (Schutzkolloide). Auch dies ist eine mineralogisch bedeutsame Erscheinung. Die reversiblen organischen Kolloide des Humus wirken in den Böden als Schutzkolloide und ermöglichen so erst recht den in der Hauptsache kolloiden Zustand der Verwitterungszone.

Werden zwei Hydrosole vermischt, deren Teilchen entgegengesetzt geladen sind, so sind weitere Erscheinungen wahrnehmbar. Die Teilchen können, wenn der Betrag der negativen und positiven Ladungen von ungefähr gleicher Größenordnung ist, sich gegenseitig ausfällen. Es entstehen Niederschläge gemengter Koagulationen. Die Reaktionen sind ähnlich denen, welche Verbindungen erzeugen, doch besitzt die Ausfällung im allgemeinen keine scharf stöchiometrischen Beziehungen (*van Bemmelen, Stremme*). Der Wassergehalt ist immer sehr stark variabel. In der Natur ist besonders die elektrische Adsorptionsfällung

$\boxed{\text{Al}(\text{OH})_3}^+ \text{Sol} + \boxed{n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2}^- \text{Sol} = \boxed{\text{Al}(\text{OH})_3} \boxed{n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2} \text{Gel}$
 von großer Bedeutung. Es entstehen diejenigen gelartigen Ausfällungen, die als kolloidale Tone eine bedeutsame Rolle spielen. Die gegenseitigen Fällungen scheinen, wie *Biltz* dargetan hat, an gewisse Mengenverhältnisse gebunden zu sein.

Die gemengten Niederschlagskoagulationen können typischen Gelcharakter besitzen. Es sind, wie die durch gewöhnliche Koagulation entstandenen Gelflocken, „halbfeste“ gallertartige Gebilde. Gele werden aber auch erhalten, wenn aus Solen das Lösungsmittel durch Eintrocknen bis zu einem gewissen Grade entfernt wird. Es sind dann gewissermaßen konzentrierte Sole. Im typischen Gel liegen Ultra-

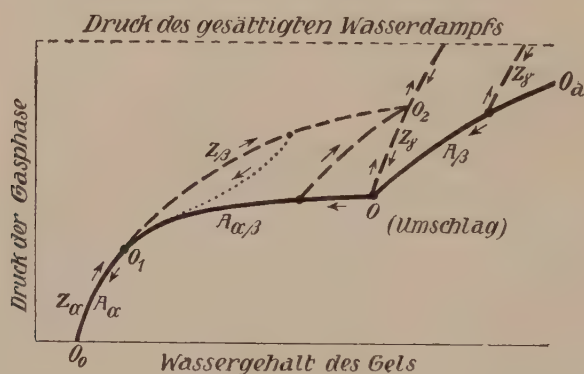


Fig. 551. Entwässerungskurven und Kurven für die Wasseraufnahme beim Hydrogel der Kieselsäure (nach *van Bemmelen*).

kristalle oder amorphe Ultramikronen regellos nebeneinander. Im nassen Zustande werden die Teilchen durch Wasserhüllen voneinander getrennt sein (*Nägeli's* Mizellartheorie, die im gewissen Sinne experimentell bestätigt werden konnte).

Diese Gele sind inneren Zustandsänderungen sehr leicht unterworfen. Es lagern sich beispielsweise beim Erhitzen oder bei Zusatz von Elektrolyten Einzelteilchen zu größeren Sekundärteilchen zusammen. Beim Entwässern bleiben oft feinstporöse durchsichtige Körper mit 30—60% Hohlraum zurück, die aber noch durchaus homogen erscheinen. Derartige Zustandsänderungen treten immer beim Altern der Gele auf und sind die Ursache mannigfach verschiedenen Verhaltens.

Besonders *van Bemmelen*, *Zsigmondy*, *Weimarn*, *Tschermak* haben die Gele oder Gallerten nach allen Richtungen hin untersucht.

Wichtige Hinweise geben die Entwässerung und die Wiederaufnahme des Wassers (Deshydration und Hydration).

van Bemmelen hat Kieselsäuregele in Exsikkatoren mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration entwässert, wobei die Dampfspannung des Wassers zwischen 12,7 mm

und Null variierte. Die H_2O -Abgabe ist eine Funktion des Wasserdampfdruckes. Fig. 552 zeigt die Abhängigkeit des Wassergehaltes des Hydrogels vom Dampfdruck, sowie den Einfluß des Alterns. Zunächst möge die einfachere Fig. 551 betrachtet werden.

Die Kurve OaO_1O_0 ist die primäre Entwässerungskurve. Bei O beginnt das klare Gel sich zu trüben, wird dann weiß wie Porzellan und schließlich undurchsichtig werden.

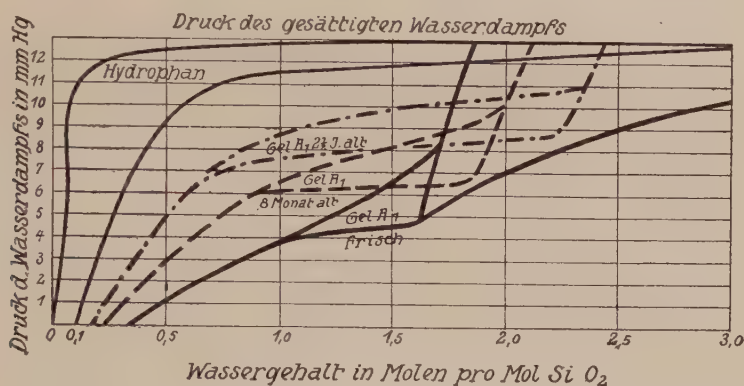


Fig. 552. Entwässerungskurven von Hydrogelen der Kieselsäure verschiedenen Alters (nach van Bemmelen).

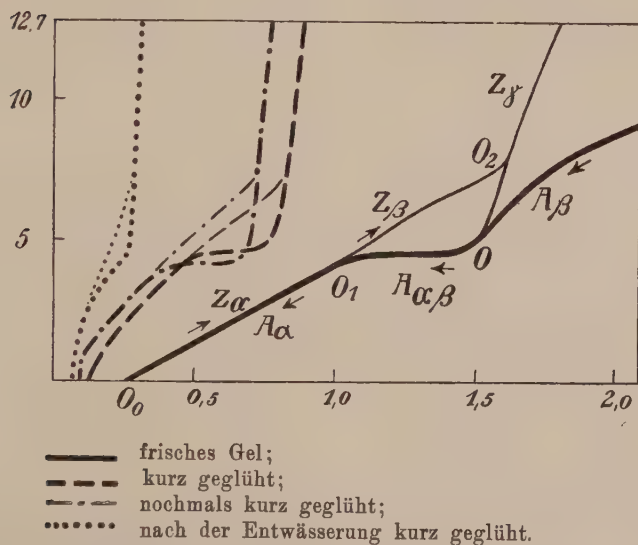


Fig. 553. Einfluß des Glühens der Gele auf die Entwässerungsvorgänge (nach van Bemmelen).

wie Kreide. Von O_1 an beginnt das Gel wieder klarer zu werden. (O ist der Umschlagpunkt.) Läßt man von irgendeinem Punkt der Entwässerungskurve aus die Hydratation vor sich gehen, so sieht man, daß sie nicht in reversibler Weise erfolgt (Hysteresis), sondern längs der Z-Kurven; nur der Teil O_1O_0 kann reversibel durchlaufen werden. O_1O_0 ist das Gebiet der teilweisen Reversibilität. Die Fig. 552 zeigt nun, daß gealterte Gele sich ganz anders verhalten als frische. Im gleichen

Sinne ändert Glühen der Gele die innere Struktur und infolgedessen die Abhängigkeit des Wassergehaltes vom Dampfdruck (Fig. 553). Der Vorgang der Wasseraufnahme wird als Quellung bezeichnet.

Die Gele, insbesondere die frischen, vermögen infolge der großen inneren Oberflächenentwicklung fremde Substanzen aus Lösungen oder Dämpfen zu adsorbieren oder absorbieren.

Dieses Adsorptionsvermögen ist selektiv, das heißt, es werden aus einer Lösung ganz bestimmte Stoffe aufgenommen, oft in einem Verhältnis, das ungefähr einer stöchiometrischen Verbindungszusammensetzung entspricht (Adsorptionsverbindungen). Das Kieselsäuregel vermag beispielsweise aus einem Gemisch radioaktiver und inaktiver Substanzen die aktiven erheblich anzureichern (*Ebler* und *Fellner*). Besonders wichtig ist diese selektive Adsorption für das gemengte Tonerde-Kieselsäuregel. Ammonium- und Kaliumkationen werden aus Lösungen bedeutend fester als Natrium- und Kalziumionen vom Gel festgehalten. Na- und Ca-Ionen fließen mit der Lösung ab. Damit steht im Zusammenhang, daß Tongesteine im allgemeinen K_2O -reicher sind als andere Gesteine, daß Na und Ca in Lösung gehen und im Meere die chemischen Präzipitate ergeben.

Werden adsorptiv gesättigte Gele mit konzentrierten Lösungen zusammengebracht, so findet ein Austausch der adsorbierten Bestandteile statt. Auch das ist eine für die Bodenkunde außerordentlich wichtige Erscheinung. Die Tone sind wohl in erster Linie die sogenannten Außtauschzeolithe der Böden.

Eine weitere bedeutsame Erscheinung ist die des Diffusionsvermögens in Hydrogelen. Schon *Th. Graham* hatte beobachtet, daß NaCl durch Agargelatine fast gleich rasch diffundiert wie im reinen Wasser. In wenig verdünnten Gallerten ist allerdings eine bedeutsame Verlangsamung erkennbar, die sehr rasch mit der Konzentration zunimmt. Alter und Geschichte des Geles sowie Zusatz fremder Stoffe sind von großem Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Eine Diffusion anderer Kolloide wird nur schwer gestattet, relativ leicht aber die der Salzlösungen (Benützung der Kolloide als semipermeable Wände).

Indem nun eine Salzlösung zu in Gel verteilten anderen Salzlösungen diffundiert, können in den Gelen Reaktionen stattfinden. Dabei tritt häufig die von *Ostwald* und *Liesegang* untersuchte rhythmische Fällung auf, die sich jederzeit mit Gelatine und Salzlösungen experimentell nachahmen läßt. Dringt beispielsweise Silbernitrat von außen in eine Gallerte hinein, die Ammoniumbichromat enthält, so bildet sich sofort Silberchromat, das sich aber zunächst nicht ausscheidet, sondern eine übersättigte Lösung erzeugt. Schließlich wird die Übersättigung zu groß: es beginnt sich am Rande Bichromat auszuschcheiden. Nun wandert alles Übersättigte zu den Kristallkeimen und wird dort ebenfalls gefällt.

Es entsteht so um die Fällungsstelle eine praktisch silberchromatfreie Zone. Wandert nun durch Diffusion das Silbernitrat weiter ins Innere, so trifft es wieder auf die ammoniumbichromatreichen Partien, die Reaktion findet von neuem statt, eine neue Fällungszone entsteht. So bildet sich, wenn das Fällungsprodukt gefärbt ist, eine deutliche Bänderung aus, deren Form von allen Faktoren der Verteilung der Diffusion abhängig sein muß. Oft entstehen in SiO_2 -Gelen Fällungen von Fe_2O_3 , bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sei es, daß Eisensalzlösungen eindringen und in wasserreichem Gel gefällt werden, oder daß Ferroverbindungen im Gel gleichmäßig verteilt sind und sauerstoffhaltiges Wasser die Fällung verursacht. Die Bänderung der Achate, insbesondere der Festungsschate (bei denen der Zusammenhang zwischen Ausfällungsbändern und Umgrenzung deutlich sichtbar ist), wird darauf zurückzuführen sein.

Frei gebildete, durch pseudomorphosenartige¹⁾ Reaktion entstandene Gele haben häufig traubig-nierige bis stalaktitische Form. Alle Gele altern schließlich und gehen in den kristallisierten Zustand über. Sie können in feines Pulver zerfallen oder in der ursprünglichen Form verhärten und mikro- bis makrokristallin werden. So kennt man jeweilen von den als Mineralien auftretenden Hydrogelen ganze Deshydrationsreihen (manchmal auch Hydrationsreihen) vom wasserhaltigen Gel zur „amorphen“ wasserfreien Substanz und zum dichten bis grobkristallinen Endprodukt.

Einige der verbreitetsten Gele sind die folgenden: $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel = Bauxit. Er enthält meistens bereits kristallisierten Hydrargillit oder Gibbsit (Körner von der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$ [monoklin pseudohexagonal]). Auch Diaspor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rhombisch) bildet sich durch Deshydration daraus. Meistens ist das $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel mit Eisenhydroxydgel vermischt und weist dann eine rote Farbe auf. Ähnlich sind der Laterit und die Roterde als Verwitterungsprodukte von Silikaten entstanden, besonders in tropischen Gegenden. Laterit und Roterde nehmen nach *Tillo* ca. 25 % des Gesamtareals der Erdoberfläche ein. Das Eisenoxyd bildet häufig darin schlackige Konkretionen. Nach *Vogeler* und *Wiegner* ist für die Entstehung der Laterite das Fehlen von Humus charakteristisch. Es entstehen bei der Verwitterung der Silikate die Hydroxyde von K, Na, Ca, Mg usw. und die Sole von Tonerde-Eisenhydroxyd und Kieselsäure. Bei großen Regengemengen sind die Lösungen relativ verdünnt; die (OH) -Ionen flocken $\boxed{\text{Al}(\text{OH})_3}^+$ und $\boxed{\text{Fe}(\text{OH})_3}^+$ aus, die Kieselsäure und übrigen Hydroxyde oder Karbonate werden in hochdisperssem Zustand in den Untergrund fortgewaschen, die Kieselsäure scheidet sich dann dort als Chaledon

¹⁾ Pseudomorphosen (siehe 3. Teil dieses Lehrbuches) umfassen Stoffänderungen, die unter Erhaltung der Form des Ausgangsmaterials vonstatten gegangen sind.

ab. Über die Abhängigkeit der Bildungsbedingungen der nahe verwandten Roterde und Gelberde von der Temperatur hat *Lang* Daten gegeben.

In manchen Tonerdegelen konnten SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 (wahrscheinlich auch in Gelform) nachgewiesen werden.

Rinne hat dichten, hellrötlichen Bauxit drehspektrographisch ($\lambda = 0,711 \text{ \AA. E.}$) untersucht und auf einer ebenen photographischen Platte ein bereits rechnerisch gut deutbares Interferenzbild erhalten. Dasselbe ist charakteristisch für schon kristalline Struktur des verwendeten Materials (vergl. Seite 463). Ein akristallines Gel hätte nahe beim Einstich des Primärstrahls ein breites, verwaschenes Band, im übrigen aber eine diffuse Schwärzung erzeugen müssen. Durch Vergleich mit den Spektren bekannter Mineralien konnten die meisten der 18 Linien gedeutet werden und zwar stammen von

Hydrargillit	die Linien mit	$R = \lambda/2 \sin \delta$ Intensität	2,07	1,82	1,65	1,48	1,44	(1,30)
			s	st	st	st	s	st
Diaspor	" " "	$R = \lambda/2 \sin \delta$ Intensität	1,65	1,48	(1,37)	1,30		
			st	st	s	st		
Kaolinit	" " "	$R = \lambda/2 \sin \delta$ Intensität	7,45	3,59	2,31			
			s	m.st	s			
Feldspat	" " "	$R = \lambda/2 \sin \delta$ Intensität	6,24	3,17	2,51	(2,31)	(2,07)	1,76 1,61 1,23
			s	m.st.	s	st	s s s s	

R , λ und δ haben die früher (449ff.) definierte Bedeutung, st = stark, m. st = mittelstark, s = schwach.

Die Eisenhydroxydgele enthalten absorptiv P_2O_5 , V_2O_5 , SO_3 usw. gebunden. Nach *Cornu* entstehen durch primäre Hydratation aus Eisenoxyd Hyposiderit und schließlich Stilpnosiderit von der ungefähren Zusammensetzung $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die gelartigen Substanzen und die daraus entstandenen, mehr oder weniger amorphen Mineralien werden allgemein als Limonit oder Brauneisenerz bezeichnet, die Zusammensetzung ist häufig etwa $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, beim sogenannten Xanthosiderit etwa $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. In der radialfaserigen, rotbraunen, traubig-stalaktitischen Form heißen die Mineralien brauner Glaskopf. Sie deshydrieren zu Hydrohämait und schließlich zu Fe_2O_3 , dem roten Glaskopf, wobei oft deutlich kristalline Struktur auftritt (Roteisenstein). Beide (H_2O -haltiges und anhydres Oxyd) kommen auch in lockeren, erdigen Massen als Ocker (gelber und roter Eisenerz) vor. Sie sind als Verwitterungsprodukte außerordentlich häufig. Die im Sand- und Heidegrund vorkommenden knolligen Ausbildungen des Limonits werden als Raseneisenerze bezeichnet. Im Schlamm von Seen findet sich das See-Erz, in Sümpfen das Sumpferz. Konkretionär mit schalig-konzentrischer Struktur sind die Bohnerze. Dem Goethit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) entspricht in der Zusammensetzung etwa der Ehrenwerthit, der als Pseudomorphose nach Pyrit auftritt. Phosphorsäurereiche Absorptionsverbindungen sind der Delvauxit und der Diadochit (letzterer mit SO_3).

Chrysokoll (Kupfergrün, Kieselkupfer) ist spangrün und bildet oft traubige Überzüge. Er enthält neben Kupferoxyd SiO_2 und — als ursprüngliches Hydrogel — H_2O . Dioplas steht ihm als kristallines Endprodukt nahe.

Das mehr oder weniger trockene, verhärtete Gel der Kieselsäure kommt in der Natur als Opal vor in traubiger, nierenförmiger, stalaktitischer Form oder als Sinterbildung oder Ausfällung in Klüften und Hohlräumen. Glashell ist der Hyalit oder Glasopal mit häufig etwa 3% H_2O . Er tritt in Klüften der Basalte auf (z. B. Waltsch in Böhmen, Schemnitz). Ähnlich ist der Perlsinter oder Fiorit von Toscana. Der edle Opal als Ausscheidungsprodukt von SiO_2 in zersetzten Eruptivgesteinen zeigt ein sehr schönes Farbenspiel. Z. T. beruht dies auf einer allgemeinen Eigenschaft dispersoider Medien, der sogenannten Opaleszenz. Die kleinen Teilchen werfen Licht von kleiner Wellenlänge, also blaues Licht zurück, währenddem sie rotes und gelbes Licht durchlassen. Im auffallenden Licht erscheinen sie daher bläulich, im durchfallenden gelblich. Beim Altern des Kieselsäuregels entstehen außerdem Sprünge, die ein Iriisieren verursachen (siehe Seite 444).

Aus dem Opal entsteht durch schwache Deshydratation der trübe Kacholong. Durch Eisenoxydbeimengungen rot gefärbt ist der edle Feueropal. Der Hydrophan ist trübe, quillt aber im Wasser noch auf, er ist gealtertes Gel.

Eisenhydroxydbeimengungen erzeugen den gelben, roten, braunen Eisenopal, Jaspopal oder Opaljaspis. SiO_2 -Gel tritt auch als Versteinerungsmittel auf, beispielsweise von Holz (Holzopal). Als knollige, graue bis braunschwarze Konkretion in Mergel und Schiefer von Menilmontant bei Paris und von anderen Orten heißt der Opal Menilit. Gelartige Sinterbildungen sind Kieselsinter und Geyserit. Reste von Organismen enthält die lockererdige Kieselgur, der Tripel und der Tellerschiefer. Meist handelt es sich um Kieselpanzer von Diatomeen.

Aus dem Opal entsteht oft zunächst durch Deshydratation und Kristallisation der faserige Chalcedon. Es darf jetzt als erwiesen gelten, daß Chalcedon nur eine verschiedene Ausbildungsweise des Quarzes und keine besondere Modifikation von SiO_2 ist. Die Härte des Chalcedon ist die von Quarz (7), also höher als die des wasserhaltigen Gels Opal (5,5—6, variabel nach Wassergehalt). Chalcedon ist farblos oder durch Beimengungen gefärbt (rot = Karneol; braun = Sarder; apfelgrün = Chrysopras; lauchgrün = Plasma; lauchgrün mit roten Punkten von Fe_2O_3 = Heliotrop). Farblose Chalcedongeoden mit wässrigem Inhalt heißen Enhydros. Der Achat ist meist in Mandelhohlräumen von Eruptivgesteinen ausgeschiedenes Kieselsäuregel, das teils in Chalcedon, bei höherem Alter in Quarz umgewandelt ist. Rhythmische Fällung hat eine

starke Bänderung erzeugt. Nach der so entstandenen Zeichnung, die durch künstliche Färbung besser sichtbar gemacht werden kann, unterscheidet man Band-, Wolken-, Festungs-, Korallen-, Punkt-, Röhren-Achate usw. Trümmerachate sind aus wiederverkitteten Achattrümmern gebildet. *Liesegang* hat die Achatbildungen besonders eingehend untersucht. Interessant sind die sogenannten Moosachate oder Mokkasteine. Es sind in der einfachsten Form ziemlich durchsichtige Chalcedonmassen, in welchen ein Gewirr grüner, brauner oder roter Fäden vorhanden ist. Sie haben große Ähnlichkeit mit den sogenannten künstlichen Silikatgewächsen und sind wohl auf prinzipiell gleiche Weise entstanden.

Liesegang sagt darüber: „Diese künstlichen Präparate werden hergestellt, indem man z. B. ein Stück Eisenchlorid in eine Wasserglaslösung wirft. Es wächst dann von ersterem aus nach kurzer Zeit ein schlauchartiges Gebilde nach oben in die Flüssigkeit hinein. Seine Hülle besteht aus Kieselsäure, welche bei der Einwirkung der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure auf das Wasserglas frei wird. Das Lumen ist während des Wachstums ausgefüllt mit Eisenchloridlösung, in welcher etwas kolloides Eisenhydroxyd suspendiert ist. Durch die Schlauchwand, welche auch das Eisenchloridstück ganz umhüllt, tritt ständig Wasser aus osmotischen Gründen ins Lumen. Der hierdurch entstehende Turgor veranlaßt ein ruckweises Durchbrechen einer kleinen Flüssigkeitsmenge durch die Wand. Das ist dort der Fall, wo die Membran gerade den geringsten Widerstand leistet, also meist dort, wo sie zuletzt gebildet worden ist — an der Spitze. Das Ausgetretene umgibt sich sofort wieder mit einer Hülle.

Gewöhnlich bildet sich nicht nur ein Schlauch aus, sondern nacheinander mehrere. In konzentrierten Wasserglaslösungen ist eine Tendenz vorhanden, nach oben zu wachsen. Es erfolgt dies mehr oder weniger gerade oder in starken Windungen. Hochtreibend wirkt dabei das geringe spezifische Gewicht der Flüssigkeit im Schlauchinnern. Die Windungen entstehen, weil die Nachbarschaft des alten Schlauches nach dem Prinzip der scheinbaren chemischen Fernwirkungen chemotaktisch auf das oben entstehende Schlauchende wirkt. In verdünnterem Wasserglas bleiben die Schläuche mehr unten, eventuell ganz auf dem Boden.“

Auf ähnliche Weise können pseudostalaktitische Formen von Mineralien entstehen.

Konkretionär treten in Sedimenten undurchsichtige Chalcedonknollen als sogenannte Feuersteine oder Flinte auf. Die Bildung ist manchmal auf organische Substanzen zurückzuführen. Kieselschiefer und Lydit werden von Organismenresten (Radiolarien usw.) abgeleitet. Schon als dichter Quarz zu bezeichnen sind manche Hornsteine und Jaspisarten. Auch bei ihnen ist die Bildung oft über das Gel erfolgt. Die Reihe: Opal \rightarrow Kacholong \rightarrow Chalcedon \rightarrow Quarz entspricht also durchaus der Reihe: Brauner Glaskopf \rightarrow Hydrohämatit \rightarrow roter Glaskopf \rightarrow Hämatit.

Als schwarzer Glaskopf wird das meist schon fast anhydre Gel von MnO_2 mit absorbiertem BaO , K_2O , CuO , CoO usw. bezeichnet. Es heißt auch Psilomelan. Zartschuppig, erdig als Ocker wird das Mineral

Wad genannt. Lithiophorit ist Li_2O -haltiger Psilomelan. Cu-haltig sind das Kupfermanganerz, der Lampadit und Pelokonit. Zn-haltig ist das Zinkmanganerz, Co-haltig der Asbolan.

Der tiefblaue Ilsemanit ist $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Von den Karbonatgelen sind die Zinkblüte oder der Hydrozinkit und der dichte Magnesit die bekanntesten.

Ziemlich häufig sind Phosphatgele und ihre Alterungsprodukte. Wahrscheinlich gehört hierher auch der Türkis oder Kallait, der himmelblau, spangrün oder apfelgrün ist und dem die Formel $\text{H}(\text{AlO}_2\text{H}_2)_2\text{PO}_4$ mit Beimischung von Cu- und Fe-Verbindungen zugeschrieben wird.

Cu-haltig ist auch der Henwoodit; ferner gehört wohl hierher der Bleigummi.

Mit dem gut kristallisierten Serpentin verwandt sind die dichten Mineralien Gymnit oder Deweylit, Webskyit, Kerolith, Pimelith, Dermatin, Saponit.

Nickelhaltig sind der Nickelgymnit, Röttisit und Garnierit.

Das derbknollige Mineral Meerschäum, das getrocknet etwa die Zusammensetzung $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufweist, wird gleichfalls hierher gestellt. Zu den kolloiden Tönen gehören Allophan, Halloysit, Montmorillonit. Kaolinit ist die entsprechende kristallisierte Verbindung, die Tone selbst heißen, wenn sie rein weiß sind, Kaolin. Kristalline Beimengungen sind aber häufig.

Bol, Siegelerde usw. enthalten noch andere Adsorptionsverbindungen. Ferriallophanide sind: Melinit, Plinthit, Sinopit.

Grünerde oder Seladonit hat glimmerähnliche Zusammensetzung.

Ein organisches Gel ist der Dopplerit.

Als amorphe organische Substanzen würden sich ferner die Harze, wie Bernstein, und die Kohlen (Torf, Braunkohle als Pechkohle, Lignit oder Dysodyl, Steinkohle, Anthracit) hier anschließen lassen. Starre bis flüssige Kohlenwasserstoffe sind die Bitumen (Asphalt, Ozokerit und Petroleum). Die Beschreibung ihrer Bildung und ihres Vorkommens fällt jedoch mehr in das Gebiet der Petrographie als das der Mineralogie. Von den flüssigen, maximal dispersen, anorganischen Mineralien sind Quecksilber und Wasser die bekanntesten.

Da der kristallisierte Zustand der Materie den Endzustand der Aggregation darstellt, so lassen die genannten Gele und die dichten Mineralien häufig röntgenometrisch bereits kristallinen Bau der Einzelteilchen erkennen. Der kolloide Zustand ist kein mit dem kristallinen prinzipiell gleichwertiger. Er umfaßt nur die ersten Stadien einer unter besonderen Bedingungen erfolgenden Kristallisation, wobei allerdings diese Stadien z. T. sehr haltbar gemacht werden können und die kristallinen Eigenschaften der Teilchen zugunsten der Oberflächeneigenschaften zurücktreten.

Drehspektrographisch als Gele ohne deutliche Spuren von Kristallpartikelchen wurden von *Rinne* erwiesen: Faserige Tonerde (= Ausblühung von mit HgCl_2 -Lösung reaktiviertem Aluminiumblech); Opale und Diatomeenerde (vielleicht mit feinsten Beimengungen von Quarz oder Tridymit); isotroper Eisensinter, Schneeberg; Dopplerit, Aussen.

Ein mehr oder weniger deutlich kristallines Interferenzbild zeigten u. a. bereits: Erdiger Kaolin, Zettlitz; Nickelgymnit, Jackson Co.; Bol, Toskana; Türkis, Silver City; Ozokerit, Boryslaw.

Mit Erscheinungen, die ins Gebiet der Lehre von den dispersen Systemen fallen, hat man es auch sonst in Mineralogie und Petrographie häufig zu tun. Man muß bedenken, daß das Dispersionsmittel gasförmig oder kristallisiert sein kann. Ebenso kann die disperse Phase, sofern von einem definierten Aggregatzustand gesprochen werden darf (grobdisperse Systeme), gasförmig, flüssig oder kristallisiert sein. Als grob disperse Systeme mit gasförmigem Dispersionsmittel können Regen, Nebel, vulkanischer Aschenregen, vulkanischer Staub in der Atmosphäre bezeichnet werden.

Die Böden und die Suspensionen in Gewässern stellen grob disperse Systeme mit flüssigem Dispersionsmittel dar. Mineralien mit flüssigen oder gasförmigen Einschlüssen sind Dispersionen mit kristallisiertem Dispersionsmittel. Fein disperse Systeme dieser Art liegen in den durch Pigmente gefärbten Mineralien vor. So führt man die etwa vorhandene blaue Färbung des Steinsalzes auf das Vorhandensein kolloidaler Teilchen zurück, gelang es doch *Siedentopf* durch Zerstäubung von Natriummetall im Steinsalz die gleiche Färbung zu erzeugen. Bei beginnender Entmischung von Mischkristallen entstehen sogenannte Entmischungsdispersoide, die oft durch Opaleszenz erkenntlich sind (z. B. sogenannter Mondstein = Adular). Vielleicht auch, daß die Zeolithen und andere Mineralien nahezu maximal disperse feste Lösungen darstellen, in der Weise, daß einzelne Bestandteile (beispielsweise H_2O in den Zeolithen) ziemlich regellos im Kristallgebäude verteilt sind, ohne an der Struktur wesentlichen Anteil zu nehmen. Echte Mischkristalle mit strukturellem Atom- oder Komplexersatz wird man besser nicht als feste Lösungen bezeichnen.

In das kolloidale Gebiet eines Kristallisationsvorganges fällt somit ein wesentlicher Teil des den Gesamtcharakter einer Kristallisation bedingenden Geschehens. Wir dürfen wohl sagen, daß der einheitliche Kristall das Endziel der Aggregatsbestrebungen der Materie darstellt, daß aber die besonderen Verhältnisse im Gebiet kolloidaler Verteilung zu den glasigen, dichten, sol- oder gelartigen Bildungen führen können, wodurch Zustände stabilisiert werden, die an sich nicht dem erreichbaren Endzustand entsprechen. Auch die primäre Zwillingsbildung und die besondere makroskopisch erkennbare Aggregatform werden häufig durch Vorgänge bedingt, die sich in diesem Gebiet abspielen. Das verschiedene Verhalten dichter Niederschläge, die dem Chemiker so wohlbekannte Abhängigkeit der Fällung vom Ort und vom Medium sind eine Folge der mannigfaltigen Spezialbedingungen, die derartige Systeme darbieten. Erst neuerdings haben *Kohlschütter* und seine Schüler durch zweckmäßig angelegte Experimente versucht, Licht in diesen Erscheinungskomplex zu bringen. Und so wird sich im Laufe der Zeiten an die Kristallmorphologie ein Kapitel anschließen, das als Lehre von den Gestaltsverhältnissen in mikroskopischen Aggregaten überleitet zur Morphologie der vorwiegend kolloidal aufgebauten Lebewesen. Dann gilt es festzustellen, ob morphologische Universalgesetze vorhanden sind, die jegliche Gestaltung der Materie beherrschen.

Die Berücksichtigung der Kolloidmineralien erschwert eine Definition des Mineralbegriffes außerordentlich. Unsere Definition auf Seite 2 ist streng nicht mehr gültig. Denn derartige Mineralien sind an und für sich (auch vom Diskontinuumstandpunkte aus) nicht homogene, sondern heterogene Gebilde. Sie scheinen äußerlich wohl homogen zu sein, aber das darf schon deshalb kein Maßstab für die Abgrenzung werden, weil

sonst manche mikroskopisch als zusammengesetzt erkannte Gesteine gleichfalls unter den Mineralbegriff fallen würden. Dennoch ist es zurzeit üblich, die betreffenden Stoffe als Mineralien zu benennen. Es möge hier nur darauf hingewiesen werden, daß dadurch die Abgrenzung der Mineralien zu einer gewissen Konventionssache wird, die sich schwer in eine Formel fassen läßt.

Übrigens gilt dies auch in anderer Beziehung. Die im Erdinnern vorkommenden magmatischen Schmelzlösungen (Magmen) müßten vor dem Kristallisationsprozeß ebenso gut als Mineralien bezeichnet werden wie Quecksilber, Wasser, der Ocean und die vulkanischen Gläser. Erst indem diese Lösungen kristallisieren, ergeben sie ein heterogenes Gemenge. Auch hier ist aus guten Gründen diese Art der Auffassung nicht gebräuchlich.

Überblicken wir die Darlegungen dieses letzten Kapitels, so ergeben sich nachstehende Schlußfolgerungen:

Wenn neue Phasen gebildet werden, können sich besondere Zwischenzustände einstellen, die entweder, wie der kolloide Zustand, Zweiphasenzustände sind, oder wie die glasige Ausbildung und die dichte, kryptokristalline Entwicklung besondere, genetisch erklärbare Merkmale besitzen (Gläser sind als unterkühlte Flüssigkeiten von fester Konsistenz, dichte Mineralien sind infolge kleinstdimensionaler Aggregatkristallisation für die gewöhnliche Betrachtung statistisch isotrop). In den Hydrosolen und Hydrogelen ist der von verschiedenen Zentren ausgehende Kristallisationsprozeß im allgemeinen unterbunden worden, bevor eigentliche Kristallindividuen vorlagen. Doch geben nach der *Debye-Scherrer*-Methode bereits manche Sole und Gele deutliche Interferenzerscheinungen, ein Beweis, daß auch hier Kristallisationstendenz angenommen werden muß.

Diese Erkenntnis rechtfertigt es, daß der Hauptinhalt der Allgemeinen Mineralogie der Lehre von den Kristallen gewidmet wurde. Wir konnten uns bei Besprechung der sogenannten amorphen Mineralien kurz fassen und die Erläuterungen direkt an das Kapitel über Kristallwachstum anschließen. Aber auch bei diesen Bildungen finden wir morphologische Besonderheiten. Und wenn wir bedenken, daß am Aufbau der Lebewesen kolloide Systeme weitgehend beteiligt sind, so wird uns klar, daß eine allgemeine Morphologie oder Lehre von der materiellen Formenmannigfaltigkeit Gesetzmäßigkeiten der anorganischen und organischen Materie umfassen muß. In diesem Sinne kommt der allgemeinen Mineralogie, die versucht, die Eigenschaften der Kristalle aus ihrem Aufbau, ihrer Struktur, zu verstehen, eine Bedeutung zu, die auch von der Biologie nicht übersehen werden darf. Die zentrale Stellung unserer Wissenschaft beruht darauf, daß die Methoden, deren sich die anderen Naturwissenschaften bedienen, hier auf wohldefinierte und in besonders regelmäßiger Weise aufgebaute Naturkörper, die kristallisierten Mineralien, angewandt wurden.

Sachregister

A.

- a-Achse 66
- Abklingungskonstante 473
- Ableitung der Hauptzone 654
 - — Kristallklassen 37 ff.
- absolut stabil 513, 516, 525
- Absonderungen 312
- Absorption 390, 401, 686
 - des Lichtes 352, 358
- Absorptionsvermögen 357
- Abstand identischer Netzebenen 89
- Abstumpfung von Flächen 655
- Achatbildung 687
- Achsenabschnitte 79
- Achsen I. Art 42
 - II. Art 31
- Achsenbild senkrecht zur optischen Achse 423, 433
 - — — Bisektrix (usw.) 426 ff.
- Achsenkreuz, Zeichnen desselben 239
- Achsensymmetrien I. Art 39 ff.
 - II. Art 42, 44
 - , Zusammenstellung 42
- Achsentransformation 114
- Achsenverhältnis 84, 97
 - , Bestimmung desselben 105
- Achsenwinkelaperturen 429
- Achsenwinkelapparate 426
- Achtflächner 153
- Achtpunktner 627
- Achtundvierzigflächner 162
- Additionsfarben (Interferenz) 414
- Additionsmethoden, optische 414
- Addition von Vektoren 19
- Adsorption durch Gele 686
 - von Farbstoffen 642
- aggregatives Wachstum 679, 680
- Aggregatzustände 5, 520
- Airysche Spiralen 440
- Aktivität, optische 166, 435
- Albitgesetz 183, 195
- Alkalihalogenide 551
- allgemeine Bauprinzipien 614
- allochromatisch 444
- allotriomorph 191
- allseitig flächenzentriert 75, 77
- α , β , γ (Achsenwinkel) 66
- α - β -Umwandlungen 508, 530, 531
- Altern der Gele 684
- Altersbestimmung der Mineralien 474
- Amikronen 678
- amorph 678, 680
- Amplitude 349
- analog 343
- Analysator 403
- Andreasberger Farben 419
- Ängströmeinheiten 449
- anisotrop 6, 246
 - , optisch 386
- Anisotropie 6
- Anlauffarben 444
- Anlegegoniometer 11
- anomale Interferenzfarben 411, 419
- Anomalien, optische 411, 435
- Anordnung der Atome 626
- antilog 343
- Apertur, numerische 428
- Äquatorialkanten 23
- Arsenate 592
- Arsentypus 634
- Asterismus 444
- asymmetrisch 168
- asymmetrische Dispersion 430
 - Moleküle 441
- Atom 15
- atomare Substitution 609
- Atomersatz, regelloser 547
- Atomkomplexersatz 609
- Atommorphologie 476
- Atomnummer 476
- Atomstruktur 476
- Atomsymmetrie 497 ff.

Atomsymmetrie und Struktur 630
 Atomverteilung 15
 Atomwärme 253
 Atomzahl und Isomorphie 600
 Ätzfiguren 167, 674
 Ätzgrübchen 167, 676
 Ätzhügel 676
 Ätzmittel 676
 Ätzung 670
 Ätzverlauf 675
 Ätzversuche 166
 Ätzzonen 676
 aufgewachsen 191
 Auflösung 670
 Auflösungsgeschwindigkeiten 670
 Aufstellung, richtige 658
 Augite 583
 Augitgruppe 608
 Ausdehnungskoeffizienten 264
 Ausfallswinkel 360
 Auslöschungsrichtungen 407
 Auslöschungsschiefe 408
 Aussalzen 682
 außerordentlicher Strahl 384
 außerordentliche Welle 384
 Austauschzeolithe 686
 autallotriomorph 191
 automorph 191
 Avogadrosche Zahl 250
 axiale Größe 242
 axialer Tensor 243
 — Vektor 242

B.

b-Achse 66
 basisflächenzentriert 75, 77
 Basispinakoid 139
 Bauprinzipien, allgemeine 614
 Beckesche Linie 367
 Beharrungsfaktor 643
 Belastung von Ebenen 88, 89
 Belastungsverhältnisse 662
 Berechnung der Kristalle 106
 Bertrandsche Linse 418
 Berührungswillinge 183
 Bestimmung der Kristallstruktur 460
 Beugung der Röntgenstrahlen in Kristallen
 451
 Beugungserscheinungen 450
 Biegung 277
 Biegungsmodul 277
 Biegungspeil 278

Bildungsbereich 523
 Bildungsfelder 523
 Bildungswärme 546
 Bildung von Mischkristallen 533
 Bimsstein 680
 binäre Mischkristalle 535, 542
 Binormale 377
 Bipyramide 150 ff.
 Bisektrix 377
 Bisphenoid 145
 Bivektoren 243
 Blätterdurchgang 309
 blätterig 191
 Blauschillern 444
 bleibende Deformation 290
 Bohrhärte 320
 Brachydoma 140
 Braggsche Methode 460, 467
 Brasilianer Gesetz 180
 Braunsche Lösung 250
 Bravais'sche Indizes 94
 — —, transformiert in rhomboedrische 226
 Brechung des Lichtes 359
 Brechungsexponent 348
 Brechungsgesetz 360
 Brechungsindex 348
 Brechungsindizes, Bestimmung der 364
 Brechungsquotient 348
 Brownsche Bewegung 679
 Bruch 309
 Brucitfarben 419
 Brückenbindung 486

C.

\mathbb{C}_{2h}^1 63
 \mathbb{C}_{2h}^2 63
 \mathbb{C}_4^1 63
 \mathbb{C}_4^2 63
 \mathbb{C}_4^3 64
 \mathbb{C}_4^4 64
 \mathbb{C}_4^5 64
 \mathbb{C}_4^6 64
 \mathbb{C}_{4h}^1 172
 \mathbb{C}_{4h}^3 173
 C_1 39
 C_2 39
 C_3 39
 C_4 39, 40
 C_6 44, 45
 C_6 39, 40
 C_{2h} 44, 45, 47
 C_{3h} 44, 45

C_{4h} 44, 47
 C_{6h} 45, 47
 C_i 42
 C_{3i} 42
 C_{2v} 46, 47
 C_{3v} 46, 47
 C_{4v} 46, 47
 C_{6v} 46, 47
 c-Achse 66
 Caesiumbromidtypus 619
 Canadabalsam (Brechungsindex) 398
 Cassinische Linien (Interferenzbild) 426
 Ca-Verbindungen 574
 Charakter, optischer 378
 charakteristische Ergänzungsformen 644
 — Leitformen 644
 — Nebenleitformen 644
 — Spezialformen 644
 Chloritgruppe 608
 Chromocyklitfarben 419
 Cis-Form 485
 Coulombsches Gesetz 273
 Cuprittypus 621
 Cyklische Gruppen 39

D.

D_2 40
 D_3 40
 D_4 40
 D_6 40
 D_{3d} 47
 D_{2h} 49
 D_{3h} 48, 49
 D_{4h} 48, 49
 D_{6h} 48, 49
 Dampfdrucke fester Körper 520
 Dampfdruckkurven 521
 Dauphineer Gesetz 180
 Debye-funktion 256
 Debye-Scherrersche Methode 464, 468
 Deckoperationen, Definition 21
 —, einfache 30
 —, zusammengesetzte 30
 Decktranslationen 53
 Definition von Mineral 2, 692
 Deformation, bleibende 290
 —, elastische 257
 —, homogene 257
 Deformationsellipsoid 265
 Deformationsgröße 281
 Deformationsreste 289
 Deformation von Gitterteilen 558
 dehnbar 318
 Dehnbarkeit 290
 Dehnungskoeffizient 276
 —, Oberflächenfigur 288
 Dehnungsmodal 276
 —, Figuren 287
 Δ -Schichten 666
 Deltoid 158
 Deltoiddodekaeder 158, 160
 Deltoidikositetraeder 162
 dendritisch 191
 Deshydration 684
 Deshydrationsreihe 687
 diamagnetisch 335
 Diamantglanz 309, 444
 Diamanttypus 617
 Dichroismus, siehe Pleochroismus
 Dichroskop 401
 Dichte 248, 318
 dichte Ausbildung 680
 didigonal skalenoeдрische Klasse, Ableitung,
 Symbole 47
 Diedergruppe 40
 Dielektrika 340
 dielektrische Hauptpermeabilität 341
 — Suszeptibilität 340
 Dielektrizitätskonstante 341
 Diffusion in Gelen 686
 digonale Achse 27
 — Schraubenachse 56, 57
 didigonales Skalenoeeder 157
 Digyre 27
 digyrisch 168
 Digyroide 31, 33
 dihexagonal bipyramidale Klasse, Ab-
 leitung, Symbole 48, 49
 dihexagonale Bipyramide 161, 162
 dihexagonale Pyramide 158
 dihexagonales Prisma 157
 dihexagonal pyramidale Klasse, Ableitung,
 Symbol 46, 47
 Dilatation, thermische 257
 Dilatometer 266
 Dimensionsbestimmungen 247
 dimorph 494
 diskontinuierlich 10, 15
 Diskontinuum 15
 Dispergierung 683
 disperse Phase 635, 676
 Dispersion der optischen Achsen 429
 — des Drehvermögens 441
 — — Lichtes 378 ff.

Dispersion, gekreuzte 380
 —, geneigte 380
 —, horizontale 379
 —, relative der Doppelbrechung 419
 Dispersionen 678
 Dispersionsformeln 358
 Dispersionsmittel 676
 Dispersitätsgrad 677
 Dispersoide 682
 disymmetrisch 168
 ditetragonal bipyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 48, 49
 ditetragonale Bipyramide 161, 162
 — Pyramide 153
 ditetragonales Prisma 153
 ditetragonal pyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 46, 47
 ditrigonal bipyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 48, 49
 ditrigonale Bipyramide 158
 — Pyramide 150
 ditrigonales Prisma 148
 — Skalenoeder 158
 ditrigonal pyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 46, 47
 ditrigonal skalenoedrische Klasse, Ableitung, Symbol 47
 Dodekaeder, kubische 158
 Doma 140
 domatische Klasse, Ableitung, Symbol 44, 45
 Doppelatomersatz 602
 Doppelbrechung 369
 — einer Platte 407
 Doppelsalzbildung 562
 Doppelsalze 486, 575
 Doppelselenat-Hexahydrate 568
 Doppelsulfat-Hexahydrate 568
 doppelter Zonenverband 94
 Drehspektrogramme 463
 Drehspiegelachsen 31 ff.
 Drehspiegelebenen 31 ff.
 Drehspiegelung 30 ff.
 Drehung 24, 25, 26 ff.
 — der Polarisationssebene 166
 Drehungsachse 26
 Drehvermögen 442
 —, spezifisches 436
 dreiachsiges Ellipsoid 245
 — —, optisch 370
 Dreiecksprojektion 121, 122, 542
 Dreiflächner 141

Dreipunktner 627
 dreiwertige Elemente in isomorphen Verbindungen 585
 dreizählige Achse 27
 — Schraubenachse 57
 Dreizahl in Atomverteilung und Struktur 625
 Drillinge 185
 Drillung 304
 dritte Stellung 145 ff.
 Druckeinfluß auf Umwandlungen 522
 Druckfestigkeit 308
 Druckfiguren 307
 Druckzwillingsbildung 296
 duktil 318
 Duktilität 290
 Dulong-Petitsche Regel 254
 durchsichtig 352
 Durchwachsungszwillinge 184
 Dyakisdodekaeder 162
 dyakisdodekaedrische Klasse, Ableitung, Symbol 45—47, 232

E.

E 428
 Ebene der Schiebung 293
 Ebenenbezeichnung, Diskontinuum 169
 Ebenengleichung 81, 87
 echte Lösungen 678
 Edelgase 477
 Edelgastypus 478
 Edelsteine 446
 eigenfarbig 444
 Eigenfrequenz 255
 einfache Deckoperationen 30
 — Formen 129
 — Kristallschiebung 296
 einfacher Atomersatz 549
 einfache Schiebung 293, 297
 Einfallsebene 360
 Einfallslot 360
 Einfallswinkel 360
 Einflächner 139
 eingewachsen 191
 Einheitsfläche 84
 —, Wahl derselben 90 ff.
 Einlagerungsverbindungen 485
 einseitige Beanspruchung 275
 einspringende Winkel 184
 Einsteinfunktion 256
 einwertige Kationen, Isomorphie 550, 571
 elastisch biegsam 289

- elastische Deformationen 257
 elastisches Spektrum 256
 Elastizitätsachsen (optische) 374
 Elastizitätskoeffizienten 276
 Elastizitätstheorie 279
 Elastizitätszahl 277
 elektrische Ladung in Kolloiden 682
 — Polarisation 340
 — Verschiebung 341
 Elektrisierungszahl 340
 Elektrizitätsleitung 324
 Elektrodynamik der Raumgitter 345
 elektrolytische Leitung 333
 elektromagnetische Lichttheorie 353
 — Wellen 354, 356
 elektronegative Elemente und Isomorphie 591
 Elektronen 15
 Elektronenaffinität 546
 Elektronenzahlen (Edelgastypus) 478
 — (Nebentypen) 481
 Elementargitter 88
 Elementarparallelepiped 74
 Elementarparallelepiped, kubische 234
 Elementarparallelepiped, Volumen des 251
 Elementarwürfel 78
 Elemente, Struktur 617
 Ellipsoideigenschaften 244
 elliptisch polarisiert 351, 393
 Elongation 350
 Emissionsvermögen 357
 Emulsionen 682
 Emulsoide 682
 emulsoide Entmischung 545
 enantiomorph 55
 — -hemiedrisch 70
 enantiotrop 518
 Endkörper des Wachstums 639
 entglasen 680
 Entglasung 680
 Entmischungen 537, 544, 545
 Entmischungsdispersoide 692
 Entmischungstemperaturen 547
 Enthahmen 682
 Entropie 514
 Entwässern 684
 Entwässerung der Zeolithe 613
 Entwässerungskurven (Gele) 685
 Entwicklungszonen 649
 Epidot-Zoisitgruppe 588
 ϵ 384
 erdige Mineralien 444
 Ergänzungsformen 644
 Ergänzungszwilling 184
 erste Mittellinie 378
 — Sphäre 485
 Eutektikum 534
 Eutektikumsverhältnisse 535
 eutektische Kristallisation 534
 eutrope Reihen 480, 552 .
- F.**
- F 644
 Fältelungsrichtung 304
 Farbänderungen 447
 Farben metallisch glänzender Mineralien 443
 farbiges Licht 353
 faserig 191
 Fedorowsche Methode 416
 Feldspatbestimmung 398
 Feldspatgruppe 602
 Fermatsches Prinzip 363
 ferromagnetisch 335
 Ferromagnetismus 339
 feste Lösungen 532, 611
 Festigkeit 308
 Fettglanz 309, 444
 Flächenbegrenzung 636
 Flächenbezeichnung, Figuren 85
 Flächenform 123
 Flächennormalen 9, 10
 Flächennormalenbündel 107
 Flächenpole 98
 Flächenselektion 639
 Flächensymbol 84
 Flächensymmetrie 166
 Flächenverteilung 655
 Flächenwachstum 637
 Flächenwinkel, äußerer 12
 —, innerer 12
 flächenzentrierte Elementarparallelepiped 74 ff.
 flächenzentriertes rhomboedrisches Raumgitter 228
 — Würfelgitter 234
 Fließen von Kristallen 304
 Flockung 682
 Fluidität 290
 Fluoreszenz 447
 Fluorittypus 621
 Flüssigkeit, Struktur 16
 Form, einfache 123
 fraktionierte Kristallisation 538

Freiheitsgrade 168, 172
 Frequenz 346
 Fresnelsches Ellipsoid 376
 Fundamentalbereich der Gitter 20
 Fundortspersistenz 644

G.

Gallerte 681
 Gangunterschied 350
 — und Interferenzfarben 412, 413
 Gas, Struktur 16
 Gaußscher Satz 112
 gefärbt 444
 gekoppelter Ersatz 602
 gekreuzte Dispersion 380, 430
 — Nicols 396
 Gel 681
 gemein biegsam 289
 gemengte Koagulation 683
 geneigte Dispersion 379, 430
 geologisches Thermometer 524
 gerade Auslöschung 407
 Geradenbezeichnung (Figur) 85
 —, Diskontinuum 170
 geradlinig polarisiert 348
 gesättigt 635
 geschlossene Formen 138
 geschmeidig 318
 Geschmeidigkeit 290
 Gesetz der Winkelkonstanz 9, 10
 gesetzmäßige Verwachsungen 188
 gewöhnliches Licht 352
 Gibbssche Phasenregel 516
 Gitterdeformationen 261
 Gitterenergie 545, 562
 Gitterfundamentalbereich 20
 Gitterkomplex 168
 Gitterpotential 275
 Gitterschiebung 299
 Gitterschwingungen 256
 Glanz 442
 Glas 679
 Gläser 679
 Glasglanz 309, 444
 glasige Grundmasse 680
 Glaskopfarten 688
 glatter Bruch 309
 Glaukisieren 444
 Gleichgewicht 513
 gleichwertig 6
 gleichwertige Achsen, Winkel der 37
 — Flächen, Symbole 134

gleichwertige Flächen, Zahl der 130
 — Richtungen, Maximalzahl der 30
 — Symmetrieelemente 34
 Gleitflächen 293
 Gleitflächenbildung 304
 Gleitkomponente 61
 Gleitrichtung 293
 Gleitspiegelebenen 61
 Gleitspiegelung 53, 60, 61
 gnomonische Projektion 123
 Goldschmidtsche Symbole 128
 Goldtypus 617
 Goniometer 11
 Granatgruppe 598
 Graustellung 430
 Grauwinkel 430
 Grenzflächeneigenschaften 310
 Grenzformen 168
 Grenzwinkel der Totalreflexion 363
 Größe der Flächen 646
 — — Verschiebung 294
 Grundfläche 82
 Grundgesetz der Kristallographie 11
 Grundkreis 101
 Grundzone 299
 Gruppentheorie 37
 Gruppe von Deckoperationen 36
 Güte der Spaltbarkeit 309
 Gyrationfläche 439
 Gyre 26
 Gyroeder 162
 Gyroide 31

H.

H (Achsenwinkel) 429
 H (Häufigkeitszahl) 643
 h 83, 84
 Habitus 641
 habitusbestimmend 646
 hackiger Bruch 309
 Halbwertszeit 472
 Halleffekt 327
 haltbar 519, 525
 Haltbarkeitsbeziehungen 525
 Haltbarkeitsgebiete 519
 harmonische Komplikationsregel 655
 Härte 7, 317
 — des Röntgenlichtes 465
 Härtekurve 321
 Härteunterschiede 321
 Häufigkeitszahl, reelle 643
 Hauptabsorptionsachsen 401

- Hauptachse 66
 Hauptachsen der thermischen Dilatation 264
 — des Streß 281
 — eines Ellipsoides 244
 Hauptbrechungsindizes 374
 —, Bestimmung der 396
 Hauptdielektrizitätskonstanten 341
 Hauptdilatationen, lineare 264
 Hauptellipsoid für Wärmeleitung 329
 Hauptentwicklungszonen 649
 Hauptisogyren 418
 Hauptleitfähigkeiten 328
 —, thermische 331
 Hauptmagnetisierungsachsen 336
 Hauptmagnetisierungszahlen 336
 Hauptpermeabilität 338
 —, dielektrische 341
 Hauptpinakoide 139
 Hauptquantenzahlen 478
 Hauptschnittebenen eines Ellipsoides 245
 Hauptsuszeptibilität 336
 Haupttensoren 244
 Hauptzonen 652
 Helicogyren 54
 Hemiedrien 70, 130, 166
 hemiedrische Klassen II. Art 70
 hemimorphe Achsen 39
 hemimorph hemiedrisch 70
 Hemimorphien 69
 heterogen 1
 heterogenes System 515
 heteropolarer Kristall 273
 heteropolare Verbindung 479
 — —, Kristallstruktur 619
 Hexaeder 153
 Hexaederschema 485
 hexagonal bipyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 45—47
 hexagonale Achsen 27
 — Bipyramide 158
 — Drehspiegelachse 32
 hexagonal enantiomorphe Klasse, Ableitung, Symbol 41
 hexagonale Pyramide 150
 — Raumsysteme 20
 hexagonaler Typus 659
 hexagonales Achsenkreuz 67
 — —, Zonenbezeichnung 117
 hexagonale Schraubenachse 58, 59
 hexagonales Kristallsystem 67, 68, 70
 — Prisma 149
 hexagonales Raumbgitter 228
 — Skalenoeder 158
 — System 217
 — —, Übersicht 218
 — Trapezoeder 158
 hexagonal hemiedrische Klasse, II. Art; Ableitung, Symbol 47
 — hemimorphe Klasse, Ableitung, Symbol 46—47
 — holuedrische Klasse, Ableitung, Symbol 48—49
 — paramorphe Klasse, Ableitung, Symbol 45—47
 — pyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 39
 — tetartoedrische Klasse, Ableitung, Symbol 39
 — — —, II. Art, Ableitung, Symbol 42
 — trapezoedrische Klasse, Ableitung, Symbol 40, 41
 Hexagyre 27
 hexagyrisch 168
 Hexagyroide 31, 32
 Hexahelicogyre 59
 Hexakisoktaeder 161, 162
 hexakisoktaedrische Klasse 232
 — —, Ableitung, Symbol 48, 49
 Hexakistetraeder 162
 hexakistetraedrische Klasse 232
 — —, Ableitung, Symbol 46—47
 hexasymmetrisch 168
 Holodrie 70, 130
 holohexagonale Gruppe 73
 holokubische Gruppe 73
 holorhomboedrische Gruppe 72
 holotetragonale Gruppe 73
 Holowirtelgruppen 246
 homogen 1, 5, 692
 homogene Deformation 257, 262
 homogenes Licht 346, 353
 Homogenität 5
 Homöomorphismus 531
 homöopolare Verbindungen 479
 homöoster 480
 homöostere Anionen 599
 — Verbindungen 599
 Hookesches Gesetz 276
 horizontale Dispersion 380, 430
 Hornblendegruppe 608
 Hullsche Methode 464
 hyaline Grundmasse 680
 Hydratation 684

Hydrationsreihen 687
 Hydrationswärme 547
 Hydrogel 681
 Hydrosol 681
 Hyperbeln als Hauptisogyren 426
 hypidiomorph 191
 hypohexagonaler Typus 712
 hypokubischer Typus 712
 hypotetragonaler Typus 712
 Hysterese (Gele) 685

I.

i 91
 Idealgestalt 14
 Idealhabitus 670
 identische Punkte 17
 Identitätsabstände 17
 —, Formel 108
 idiochromatisch 444
 idiomorph 191
 Iksitetraeder 162
 Immersionsmethode 365, 397
 Indexfläche 378
 Indikatrix 370
 —, Änderungen in isomorphen Reihen 576
 individuelle Formen 644
 Indizes einer Fläche 84 ff.
 — — Geraden 93
 — zusammengehöriger Flächen 134
 Induktion, magnetische 337
 Induktionsellipsoid, magnetisches 336
 Induktionsfluß 337
 Inhalt des Parallelogrammes 89, 110
 —, Parallelepiped 111
 innenzentrierte Elementarparallelepiped
 74 ff.
 innenzentriertes, rhomboedrisches Raum-
 gitter 228
 — Würfelgitter 234
 instabil 516
 Intensität der Röntgeninterferenz 455
 Interferenzbild 418
 — optisch aktiver Substanzen 440
 Interferenzbilder, optisch einachsig 423
 bis 426
 — — zweiachsig 426 ff.
 Interferenzerscheinungen 401
 — durch Röntgenstrahlen 453
 — im parallelen Licht 405
 Interferenzfarben 409, 444
 Interferenzweiß 411
 Interferometer 266

intermediärer Typus 660
 Inversionszentrum 31, 33
 Ionen 15, 479
 Ionenabstand 553, 564
 Ionenersatz 551
 —, regelloser 547
 Ionisierungsarbeit 546
 Irisieren 444
 irreversibel 518
 irreversible Kolloide 683
 isochromatische Kurven 419
 isodimorphe Gruppe 552
 Isodimorphie 538
 Isogyren 418
 Isolatoren 340
 isometrisch 191
 isomorphe Gruppe 552
 — Reihe 552
 Isomorphie 521
 Isomorphismus 493, 521
 isoster 480
 isostere Anionen 599
 — Verbindungen 599
 isotherme Dispersion 378
 Isothermenfiguren 332
 isothermische Dehnung 277
 Isotope 477
 isotrop 246
 —, optisch 386
 Isotropie 6
 Isotypie 579, 602

J.

Jodsilbertypus 619
 Joule-Koppsche Regel 254

K.

k 83, 84
 Kalorie 252
 Kalorimeter 253
 Kaltbearbeitung 305
 Kantennormalengesetz 177
 Kantensymbolisierung 93
 Karbonatgruppe 579
 Kationenersatz 550
 Keil, Interferenz am 405, 406
 Keimpunkt 639
 Kennziffer 169
 Kernladungszahl 476
 Kernzahl 636
 kinematisch-geometrische Wachstums-
 theorie 642

- Kippung 259
 Klassen der Symmetrie 34
 Koagulation 682
 Koeffizient des allseitigen Druckes 272
 kohärente Strahlung 363
 Kohäsionsmaxima 309
 Kohäsionsminima 309
 Kolloide 678
 Kolloidmineralien 687
 Kollolith (Brechungsindex) 398
 Kombinationen von Symmetrieelementen 33
 Kombinationspersistenz 645
 Kombinationsstreifung 90, 167
 Kompensator 415
 Komplettierungsgruppe 481
 Komplexsymmetrie und Struktur 625
 Komplikationsregel 655
 Komponenten 515
 Kompressibilitätskoeffizient 272
 konische Refraktion 404
 konoskopische Untersuchung 417
 Konstanten der Leitfähigkeit 325
 — des Widerstandes 325
 —, kristallographische 97
 Kontaktzwillinge 183
 kontinuierliche Mischbarkeit 539
 Kontinuum 5
 konvergentes Licht 417
 Koordinatenachsen, Wahl der 65 ff.
 Koordinationsverbindungen 484
 Koordinationszahl 484
 Kopfbilder von Kristallen 235
 Körnerprobe 306
 körnig 191
 korrele Formen 141 ff.
 korrespondierende Zwillingsbildungen 183
 Korrosion 671
 Korundreihe 587
 kreisförmig polarisiert 352
 Kreisschnittebenen 292
 —, optische 377
 Kreuzstellung 398
 Kristallart, morphologische Definition 88
 Kristallberechnung 106
 Kristalle, Definition 6, 20
 kristallinisch 11
 Kristallisationsbahn 534
 Kristallisationsvorgang 679 ff.
 Kristallkeime 635
 Kristallkerne 635
 Kristallklasse, Ableitung 37
 —, Benennung 165
 Kristallklasse, Tabelle 69
 —, Übersicht 165
 Kristallmorphologie 14
 kristallographische Achsen 67, 74, 79
 — — (Koordinatenachsen) 67, 74
 — Konstanten 97
 Kristallolumineszenz 448
 Kristalloptik 344
 kristalloptische Daten 386 ff.
 Kristallstruktur 16 ff.
 —, Bestimmung der 460
 Kristallsymmetrie 631
 Kristallsysteme 66
 Kristallverbindungen 491, 493
 Kristallwachstum 634
 Kristallzeichnen 235, 238
 — nach Projektion 241
 kritische Entmischungstemperaturen 547
 kryptokristallin 192
 kubische Dodekaeder 158, 160
 — Elementarparallelepiped 234
 kubische Mineralien, Optik 386
 kubisch enantiomorphe Klasse 232
 — — —, Ableitung, Symbol 41
 kub. Raumsysteme, Punktzähligkeiten 234
 kubischer Ausdehnungskoeffizient 268
 — Typus 659
 kubisches Achsenkreuz 67, 68
 — Bisphenoid 148
 — Kristallsystem 68, 231
 — —, Beispiele 236
 — —, stereographische Projektion 231
 — —, Tabelle 232
 kubische Tetartoedrie 232
 kubisch hemimorphe Klasse 232
 — — —, Ableitung, Symbol 46—47
 — holoadrische Klasse 232
 — — —, Ableitung, Symbol 48, 49
 — paramorphe Klasse 232
 — — —, Ableitung, Symbol 45—47
 — tetartoedr. Klasse, Ableitung, Symbol 41
 Kubus 153
 Kugel 246
 Kugelform der Indikatrix 385
 Kugelprojektion 98
 Kurven gleichen Gangunterschiedes 419,
 423, 427

L.

- l 83, 84
 labil 516
 Labradorisieren 444

Lagendispersion 245
 —, optisch 378
 Lagerstätten 4
 Lateralkanten = Äquatorialkanten 23
 Lauediagramme 467
 Lauesche Gleichungen 452
 —, Methode 465, 468
 Lebensdauer der Elemente 473
 Leitfähigkeit 374
 —, lichtelektrische 448
 Leitformen 644
 Leitungsstrom 358
 Lemniskaten (Interferenzbild) 426
 Lenkocyklitfarben 419
 Lichtabsorption 352
 Lichtbrechung 348, 359
 —, Bestimmung der 396
 —, Variation 555
 lichtelektrische Leitfähigkeit 448
 Lichtfiguren 444
 Lichtgeschwindigkeit 346, 348, 356
 Lichtscheine 444
 Lichtstrahl 347, 358
 Lichttheorie, elektromagnetische 353
 Lichttheorien 345
 Lichtvektor 346
 linear polarisiert 348
 linke Schraubenachse 55
 Links-Form 141 ff.
 Linkssystem von Vektoren 109
 Liquiduskurven 535
 Lockerung der Elektronenhülle 554
 Lorentzfaktor 456
 Loschmidtsche Zahl 250
 Löslichkeit 563, 635
 Löslichkeitskurven 533
 Lösungsfläche 167
 Lösungsgeschwindigkeiten 670
 Lösungskörper 672
 Lösungswärme 547
 Lumineszenz 447
 lyophil 683
 lyophob 683

M.

Magnesiumtypus 617, 634
 magnetische Induktion 334, 337
 — Permeabilität 335
 — Polarisation 337
 — Suszeptibilität 336
 magnetisch negativ 338
 — positiv 338

Magnetisierung 336
 Magnetisierungszahlen 336
 Magneton 340
 Makrodoma 140
 Massenismorphismus 610
 Massenteilchen 15
 Massenverteilung und Interferenz (Röntgenlicht) 457
 maximaler tangentialer Strain 292
 maximaldisperses System 678
 Maximalzahl von Symmetrieelementen 36
 Maximumtypus (Mischkristalle) 539
 Maxwell-Hertz'sche Gleichungen 355
 mechanische Translation 303
 Mediangesetz 177
 meroedrische Zwillinge 179
 — — höherer Ordnung 181
 Messung der Winkel 12
 Metallglanz 442
 metallische Farben 442
 metallische Leiter 333
 Metallmikroskop 444
 Metrik des Kristalles 84
 mikrokristallin 192
 mikrokryptokristallin 192
 Mikronen 677
 Millersche Indizes 94
 — Symbole, rhomboedrisch 226
 mimetische Bildungen 185, 186
 Mineral, Definition 2, 692
 Mineralgesellschaften 4
 Mineralogie, allgemeine 3
 —, Definition 2, 3
 — im engeren Sinne, Definition 3
 —, spezielle 3
 —, Zwecke, Ziele 1
 Minimalablenkung des Lichtes 364
 Minimalzahl von Symmetrieelementen 36
 Minimumtypus (Mischkristalle) 538
 Mischbarkeit 561
 Mischkristall 532
 Mischkristallbildung 533 ff.
 — höherer Ordnung 595
 Mischungslücke 537
 Mischungswärme 547
 mitbestimmende Flächen 646
 Mittelatomwärme 254
 Mittellinie 377
 mittlere spezifische Wärme 252
 Mizellartheorie 684
 Modifikationen 494
 —, Tabelle 526, 531

Modul der Volumelastizität 272
 Mohssche Härteskala 318
 molekular dispers 635
 Molekularrefraktion 506, 553
 Molekularvolumen 250, 252
 Molekularwärme 253
 Molybdatgruppe 580
 monochromatisches Licht 353
 Monochromatoren 353
 monogonale Achsen 27, 39
 Monogyre 27, 39
 monoklines Achsenkreuz 66, 67
 — Elementarparallelepiped 76
 — Kristallsystem 66, 67
 — Prisma 143
 — Raumgitter 198
 — System 195, 196
 monoklin hemiedrische Klasse, Ableitung, Symbol 44, 45
 — hemimorphe Klasse, Ableitung, Symbol 39
 — holuedrische Klasse, Ableitung, Symbol 44, 45
 — prismatische Klasse, Ableitung, Symbol 44, 45
 — sphenoidische Klasse, Ableitung, Symbol 39
 monosymmetrische Flächensymmetrie 168
 monotrop 518
 Morphologie, allgemeine 692
 — der Kristalle 14
 Morphotropie 549
 Multikonstantentheorie 279
 muscheliger Bruch 309

N.

n_α 374
 n_β 374
 n_γ 374
 natürliches Licht 348
 Nebenleitformen 644
 Nebenreihe 481
 Nebentypen des Atombaues 481
 negative Bisektrix 378
 — Formen 141f.
 negativer Wachstumstypus 660
 negativ, optisch 378, 383
 Netzebene 18
 Netzgitter 18
 n-Flächner 135
 Nichtidentität, Raum der 20
 Nichtleiter, elektrische 340

Nicol 392
 Nicolsches Prisma 392
 nierenförmig 191
 nierig 687
 normale Interferenzfarben 419
 Normalengeschwindigkeit 347
 Normalenwinkel 12
 Normalen zu Wachstumsflächen 9, 10
 Normalspannungen 292
 Normalstellung 426
 n-Punktner 172
 numerische Apertur 428

O.

O 41
 O_h 48, 49
 Oberflächenenergie 667
 Obsidian 680
 offene Formen 138
 Ogdoedrie 166
 Ohmsches Gesetz 324
 Oktaeder 155
 Oktaedergruppe 41
 Oktaederschema 485
 Oktanten 154
 ω 384
 oolithisch 191
 opak 352
 Opaleszenz 545, 689
 optisch aktiv 436
 — anisotrop 386
 optische Achsen 377
 — Achsenebene 377
 — Aktivität 435
 optisch einachsig 383
 optisch einachsige Mineralien 387
 optische Normale 377
 optischer Achsenwinkel 377
 optische Raumerfüllung 554
 optischer Charakter, Bestimmung des 424, 432, 433
 optisch isotrop 386
 — negativ 378, 383
 — positiv 378, 383
 — zweiachsig 377
 — zweiachsige Mineralien 388
 ordentlicher Strahl 384
 ordentliche Welle 384
 Ordnung (Zwillinge) 179
 — der Interferenz, Röntgenlicht 451
 — — Interferenzfarben 411
 — — Pseudosymmetrie 176

Ordnungszahl 476
 orthogonale Projektion von Kristallen 235
 — Trajektorien 418
 orthohexagonales Elementarparallelepiped 221
 Orthosilikate 582

P.

P 645
 p 94
 Paragenese 4
 parahexagonale Gruppe 73
 parakubische Gruppe 73
 Parallelepiped der Struktur 19
 Parallelscharen von Symmetrieelementen 24, 26
 Parallelstellung 398
 Parallelstock 176
 parallelstrahlig 191
 Parallelverschiebung als distinkte Deckoperation 24
 Parallelverwachsungen 176, 178
 paramagnetisch 334
 Parameter einer Geraden 108
 paramorph 70
 pararhomboedrische Gruppe 72
 paratetragonale Gruppe 73
 Parawirtelgruppen 246
 Pechstein 680
 pediale Klasse 165, 193
 Pedion 139
 Pektisation 682
 Penetrationszwillinge 184
 Pentagondodekaeder 161
 Pentagonikositetraeder 162
 pentagonikositetraedrische Klasse 41, 232
 Peptisation 683
 Periklingesetz 183
 Periode 17
 periodisches System der Elemente 483
 Perlmutterglanz 309, 444
 Permeabilität, magnetische 335
 Persistenzfaktor 643
 Perthitstruktur 545
 Petrographie, Zweck, Ziel 1
 Petrologie, Zweck, Ziel 1
 phänomenologisch, Definition 24
 phanerokristallin 191
 Phasen 5, 515
 Phasenregel 516
 Phasenunterschied 350

φ 106

Nggli, Lehrbuch der Mineralogie I, 2. Aufl.

Phosphate 592
 Phosphoreszenz 447
 Photolumineszenz 447
 Piezoelektrizität 343
 Piezomagnetismus 344
 Pigment 444
 Pinakoid 139
 pinakoidale Klasse, Ableitung, Symbol 42
 pisolithisch 191
 Plagieder 162
 plastisch 289
 plastisches Verhalten 289
 Platzwechsel 549
 Pleochroismus 391
 —, Bestimmung des 391
 pleochroitische Höfe 474
 Poissonscher Koeffizient 277
 polare Achsen 39
 — Größen 242
 polarer Tensor 243
 — Vektor 242
 — —, Gruppeneinteilung 246
 Polarisation des Lichtes 348, 369
 —, elektrische 340
 —, magnetische 337
 Polarisationssebene 348
 Polarisationsrichtung 348, 359
 Polarisatoren 391, 403
 Polarisierbarkeit der Elektronenhülle 554
 polarisiertes Licht 348
 Pole der Flächen 98
 Polfigur 8
 Polkanten 23
 polychromatische Dispersion 378
 polyedrische Gestalt der Kristalle 9
 Polymerisation 486
 polymorph 494
 Polymorphie 493
 —, Tabellen 526, 531
 Polymorphismus 493
 polynäre Mischkristalle 542
 polysynthetische Zwillinge 184
 positive Bisektrix 378
 — Formen 141 ff.
 positiver Wachstumstypus 660
 positiv, optisch 378, 383
 Potential 274
 Praerosionsflächen 671
 primitive Parallelepiped 74 ff.
 primitives Strukturparallelepiped 20
 — Tripel 74
 Prismen 141 ff.

Projektion, gnomonische 123
 —, stereographische 98
 — von Polyedern 235
 pseudohexagonal 174
 pseudohexagonale, rhomboedr. Kristalle 229
 pseudokubisch 175
 pseudokubische, rhomboedr. Kristalle 229
 pseudomeroedrische Zwillinge 179, 182
 pseudomonoklin 174
 Pseudomorphosen 687
 Pseudo-Netzsymmetrie 175
 pseudorhombisch 174
 Pseudosymmetrie 174
 pseudotetragonal 174
 pulveriger Niederschlag 681
 Pulvermethode 464
 Punktbezeichnung 95
 Punktgitter 19
 Punktreihe 17
 Punktzähligkeit 169
 Punktzähligkeiten im monokl. System 198
 — — rhombischen System 206
 — in hexagonalen Raumsystemen 220
 — — kub. Elementarparallelepipeden 234
 — — tetragonalen Raumsystemen 214
 Pyknometer 249
 Pyramiden 142ff.
 Pyramidenoktaeder 162
 Pyramidenwürfel 162
 Pyrittypus 621
 Pyrochroittypus 621
 pyroelektrische Versuche 166
 Pyroelektrizität 343
 Pyromagnetismus 344

Q.

q 94
 quadratische Funktion für Strukturbestimmung 465
 Quantensprung 478
 Quantentheorie 255
 — des Atombaues 478
 Quarzkeil 406, 415, 425
 Quarztypus 634
 quaternäre Mischkristalle 542
 Quellung 686
 Querkontraktion 277

R.

r 94
 radialstrahlig 191
 Radien der Wirkungssphäre 564

Radioaktivität 471
 Rangordnung der Formen 647
 Rarikonstantentheorie 279
 Rationalitätsgesetz 87
 Raumbeanspruchung 564
 Raumerfüllungszahl 553
 Raumgitter 19
 —, reziprokes 111
 Raumgitterformen 74ff.
 Raumgittertypen 74ff.
 Raumgruppen 51, 61, 62
 Raumsystem 51, 61, 62
 Raumsystemsabteilungen 66
 rechte Schraubenachse 55
 Rechtsformen 141ff.
 Rechtssystem von Vektoren 109
 Reflexgoniometer, einkreisig 12
 —, mehrkreisig 13
 Reflexion der Röntgenstrahlen 454
 — des Lichtes 359
 Reflexionsfarbe 443
 Reflexionsvermögen 357
 — im Ultraroten 471
 Reflexionswinkel 360
 Refraktionskonstante 504
 Rekristallisation 307, 310
 Relief eines Kristalles 366
 reversibel 518
 reversible Kolloide 683
 reziproke Schiebungen 299
 reziprokes Raumgitter 111
 ρ 106
 Rhombendodekaeder 158, 163
 rhombisch bipyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 48, 49
 — bisphenoid. Kl., Ableitung, Symbol 40
 rhombische Bipyramide 154
 — Pyramide 154
 — Raumgitter 204
 rhombisches Achsenkreuz 66, 67
 rhombisches Bisphenoid 146
 — Kristallsystem 66, 67
 — Prisma 144
 — System 203, 205
 rhombisch hemiedrische Klasse, Ableitung, Symbol 40
 — hemimorphe Klasse, Ableitung, Symbol 46, 47
 — holloedrische Klasse, Ableitung, Symbol 48, 49
 — pyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 46, 47

Rhomboeder 152
 rhomboedrische Klasse, Ableitung, Symbol 42
 — Kristalle, Zwillinge 229
 rhomboedrisch enantiomorphe Klasse, Ableitung, Symbol 40
 rhomboedrische Raumsysteme, Punktzähligkeiten 228
 rhomboedrisches Kristallsystem 68, 70
 — Raumgitter 228
 — System 226
 — —, Beispiele 228
 — —, Übersicht 224
 rhomboedrische Translationsgruppe 77
 rhomboedrisch hemimorphe Klasse, Ableitung, Symbol 46, 47
 — paramorphe Klasse, Ableitung, Symbol 42
 — tetartoedrische Klasse, Ableitung, Symbol 39
 — trapezoedrische Klasse, Ableitung, Symbol 40
 Rhombus 145
 rhythmische Fällung 686
 richtige Aufstellung 658
 Richtungselemente 242
 Richtungskosinus einer Fläche 80
 Rißfiguren 307
 Ritzfurchen 321
 Ritzhärte 321
 Rohrbachsche Lösung 250
 Röntgenometrische Geluntersuchungen 688
 Röntgenperiode 454
 Röntgenstrahlen 449
 Rotationsellipsoid 245
 —, optisch 381
 Rotationspolarisation 436
 rotatorische Glieder bei Strömungen 327
 Rot 1. Ordnung 414

S.

S_4 42
 S_6 42
 Sammelkristallisation 681
 Sättigungskonzentration 635
 säulig 191
 säuliger Typus 660
 schalige Absonderung 313
 scheinbarer Kationenvolumeneffekt 557
 Scheinkontinuum 15
 Scherflächen 293
 Scherspannungen 292

Scherung 293
 Scherungsmodul 278
 Scherungswinkel 294
 Schiebungen erster Art 298
 — zweiter Art 298
 schiebungsfähige Gitter 299
 schiefe Auslöschung 407
 schiffartig 191
 Schlagfiguren 306
 Schleifhärte 319
 — von Mischkristallen 599
 Schmelzkurven 521
 Schmelzpunkt 520, 532
 Schmelztemperaturen 563
 Schraubenachsen 54 ff.
 Schraubung 53
 Schraubungskomponente 56
 schuppig 191
 Schutzkolloide 683
 Schwankungserscheinungen 16
 schwere Flüssigkeiten 250
 Schwerpunktsbeziehung 534
 Schwingungsrichtung 348
 — einer Platte 393
 Schwingungszahl 346
 Sechsfächner 148
 Sechspunktner 627
 sechszählige Achse 27
 — Drehspiegelachse 32
 — Schraubenachse 58
 Sechszehnflächner 161
 Sedimentation 682
 Seidenglanz 444
 selektives Adsorptionsvermögen 686
 Silberjodidtypus 619
 Silifizierungsstufe 612
 Silikate, Konstitution 486
 Singulärflächen 649
 Singulärformen 649
 skalare Eigenschaften 242
 — Größen 242
 skalares Produkt 108
 Skalenoeider 155
 Skiodromen 419, 422, 423, 427
 Sklerometer 320
 Sol 680
 Soliduskurven 537
 Spaltbarkeit 308
 — und Struktur 313
 Spaltfläche 310
 Spaltform 310
 Spaltrisse 312

- Spektrum des Lichtes 353
 Spezialformen 644
 spezifische Leitfähigkeit 324
 — Refraktion 504
 — Wärme 252
 spezifischer Widerstand 324
 spezifisches Brechungsvermögen 504
 — Drehvermögen 436
 — Gewicht 248
 — —, Bestimmung des 249
 — Volumen 250
 sphärische Kegelschnitte in der Optik 420
 sphärische Trigonometrie, Formeln 106
 sphärolithisch 191
 Sphenoid 140
 Spiegelebene 29
 Spiegelung 24, 29
 Spinellgesetz 182
 Spinellgruppe 598
 Spinelltypus 623
 spitze Bisektrix 378
 splittiger Bruch 309
 spontane Kristallbildung 635
 spröde 318
 stabil 513
 Stabilitätsfaktor 643
 Stabilitätsfelder 522
 Stabilitätsgrad 517, 525
 stalaktitisch 191, 687
 statistisch homogen 16
 Steinsalzgruppe 551
 Steinsalztypus 619
 Stellungsunterschiede 139 ff.
 stengelig 191
 stereographische Projektion 98 ff., 101
 — — aller Klassen 132
 — —, kubisches Kristallsystem 231
 — — rhomboedrischer Kristalle 226
 — —, Symmetrie der 139
 — —, Zeichnung der 103, 104
 Stokesche Formel 683
 Strahlenfläche 346, 376
 Strahlengeschwindigkeit 347
 Strainellipsoid 282, 291
 streifende Brechung 363
 Streifungen 167
 Streßeinfluß auf Kristalloptik 435
 Streßellipsoid 281
 Strich 445
 Strichfarbe 445
 Strömungsproblem 324
 Strömungsvektor 324
 Strömungsvorgang 330
 Strukturbestimmung 460
 Struktur der Elemente 617
 — — Kristalle 16 ff.
 — — Verbindungen AB 617
 — — — A_2B 621
 Strukturen, Darstellung von 95
 Strukturfaktor 458
 Strukturisomerie 615, 624
 Struktur und äußere Morphologie 661
 — — Polymorphie 494
 stumpfe Bisektrix 378
 Sublimationswärme 546, 563
 Submikronen 678
 Substitution 549
 —, atomare 609
 — in Kristallen 630
 Subtraktionsfarbe (Interferenz) 414
 Subtraktion von Vektoren 19
 Sulfatgruppe 580
 Suspensionen 681
 Suspensionsmethode 249
 Suszeptibilität 340
 Symbole der Drehungsachsen 27
 Symbol einer Fläche 84
 — — Geraden 93
 — eines Punktes 96
 Symbole gleichwertiger Flächen 134, 136
 Symmetrieachse 26
 Symmetriebedingung 170
 Symmetrie, Begriff 21
 Symmetrie der Kristalle 631
 — — Lauediagramme 467
 Symmetrieebene 29
 Symmetrieeigenschaft 21
 Symmetrieelemente 33
 —, Definition 21
 —, einfache 30
 —, zusammengesetzte 30
 Symmetrieelementkombination 33
 Symmetrieelement 2. Art 30
 Symmetriegesetze 27
 Symmetrieklassen 34
 —, Ableitung 37
 Symmetriesätze 34 ff.
 Symmetrie und Struktur 625
 Symmetriezentrum 31, 32
 Symmetrie zweiter Art 31
 symmetrische Auslöschung 407
 Syngonien 66

T.

- T 41
- T_a 46, 47
- T_h 45, 47
- tafeliger Typus 60
- tangentialer Strain 292
- Tangentialspannung 292
- tautozonal 93
- tautozonale Flächen, Bestimmung der 112
- Teilchengröße und Sedimentation 683
- teilweise polarisiert 349
- Temperatureinfluß auf Umwandlungen 522
- Tensoren 243
- Tensortripel 244
- Tetartoedrie 70, 130, 166
- Tetraeder 148
- Tetraedergruppe 41
- Tetraederprojektion 543, 544
- tetraedrisches Pentagondodekaeder 161
- tetraedrisch pentagondodekaedrische Klasse, Ableitung, Symbol 41, 232
- tetragonal bipyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 45—47
 - bisphenoidische Klasse, Ableitung, Symbol 42
- tetragonale Achsen 27
 - Bipyramide 154
 - Drehspiegelachse 32
 - Kristalle, Beispiele 211
- tetragonal enantiomorphe Klasse 40
- tetragonale Pyramide 145
 - Raumgitter 211
 - Raumsysteme 214
- tetragonaler Typus 659
- tetragonales Achsenkreuz 67, 68
 - Achsensystem 67, 68
 - Bisphenoid 146
- tetragonale Schraubenachse 54, 58
- tetragonales Prisma 145
 - Skalenoeder 156
 - System 210
 - —, Übersicht 212
 - Trapezoeder 155
- tetragonal hemiedrische Klasse II. Art, Ableitung, Symbol 47
 - hemimorphe Klasse, Ableitung, Symbol 46, 47
 - holloedrische Klasse, Ableitung, Symbol 48, 49
 - paramorphe Klasse, Ableitung, Symbol 45—47
 - pyramid. Klasse, Ableitung, Symbol 39
- tetragonal skalenoedrische Klasse, Ableitung, Symbol 46, 47
 - tetartoedrische Klasse, Ableitung, Symbol 39
 - — — II. Art, Ableitung, Symbol 42
 - trapezoedrische Klasse, Ableitung, Symbol 40
- Tetragyre 27
- tetragyrisch 168
- Tetragyroide 31, 32
- Tetrahelicogyre 54, 58
- tetrakistrigonales System 68
- tetramorph 494
- tetrasymmetrisch 168
- thermische Dilatation 257
 - Hauptleitfähigkeit 331
- thermodynamisches Potential 514
- Thermoelektrizität 334
- Thouletsche Lösung 250
- Tone 684
- topische Achsen 251
 - Parameter 549
- Torsionsmodul 278
- Totalreflektometer 365
- Totalreflexion 362
- Tracht 14, 641
- Trans-Form 485
- Transformationsformel (hexagonal-rhomboedrisch) 226
- Transformationsgleichungen 115, 116
- Translationen 53
 - und Umwandlungen 498
- Translation, mechanische 303
- Translationsebene 303, 304
- Translationsfähigkeit 304
- Translationsgruppe 53, 74 ff.
- Translationsgruppen, Spezialisierung 73
- Translationsrichtung 303, 304
- Trapezoeder 151 ff.
- traubig 191, 687
- Triakisoktaeder 162, 163
- Triakistetraeder 161
- Tribolumineszenz 448
- trigonal bipyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 44, 45
- trigonale Achse 27
 - Bipyramide 151
 - Klasse, Übersicht 222
- trigonal enantiomorphe Klasse, Ableitung, Symbol 40
- trigonale Pyramide 142, 143
- trigonales Achsenkreuz 67

trigonale Schraubenachsen 57
 trigonales Kristallsystem 67, 68, 70
 — Prisma 141
 — Trapezoeder 152
 trigonal hemimorphe Klasse, Ableitung, Symbol 46, 47
 — holoadrische Klasse, Ableitung, Symbol 48, 49
 — paramorphe Klasse, Ableitung, Symbol 44, 45
 — pyramidale Klasse, Ableitung, Symbol 39
 — tetartoedrische Klasse, Ableitung, Symbol 39
 Trigyre 27
 trigyrisch 168
 Trigyroide 31, 32
 triklines Achsenkreuz 66, 67
 — Kristallsystem 66, 67
 — Raumgitter 194
 — System 193
 triklin hemiedrische Klasse 69, 193
 — holoadrische Klasse, Ableitung, Symbol 42
 trimorph 494
 trisymmetrisch 168
 Trübung 545
 Turmalinzange 391
 Typus Caesiumbromid 619
 — Cuprit 621
 — Diamant 617
 — Fluorit 621
 — Gold 617
 — Jodsilber 619
 — K_2PtCl_6 623
 — Magnesium 617
 — Pyrit 621
 — Pyrochroit 621
 — Spinell 623
 — Steinsalz 619
 — Wolfram 617
 — Zinkblende 619

U.

u 93
 Übergangsformen 168
 Übergangsschichten 666
 übernormale Interferenzfarben 419
 übersättigt 635
 Ultramikronen 678
 Ultramikroskop 677
 ultrarote Eigenschwingungen 471

Umtauschreaktionen 549
 α - β -Umwandlungen 508, 530, 531
 Umwandlungen von Modifikationen 518
 Umwandlungsgeschwindigkeit 519
 Umwandlungskurven 521
 Umwandlungsreaktion 541
 Umwandlungswärme 520
 undurchsichtig 352
 unebener Bruch 309
 ungesättigt 635
 unternormale Interferenzfarben 419
 unveränderliche Formen 138
 Ursprung 639

V.

V (Achsenwinkel) 428
 V (Klassenbezeichnung) 40
 v 93
 V_d 47
 V_h 48, 49
 vagabundierende Gitterbestandteile 612
 Valenzelektronen 479
 Vektoranalysis 7, 107 ff.
 Vektoren 7, 242
 —, Addition, Subtraktion 19
 —, Bezeichnung 7
 Vektorenfigur 107
 vektorielle Eigenschaften 242
 vektorielles Produkt 109
 Vektorlänge 108
 veränderliche Formen 138
 Verbandsflächen 649
 Verfestigung der Elektronenhüllen 554
 Verrückungskomponenten 279
 Verschiebungsstrom 358
 Verteilung der Mineralien auf Klassen 71
 Vervielfältigung von Symmetrieebenen 34
 Verwitterung 681
 Verwitterungskolloide 683
 verworrenstrahlig 191
 Verzerrungen 14, 138, 638
 Verzögerungserscheinungen 519
 vieldeutig 164, 174
 Viellingsbildung 184
 Vierergruppe 40
 Vierflächner 143
 Vierlinge 185
 Vierpunktner 627
 Viertelundulationsblättchen 425
 Vierundzwanzigflächner 162
 vierwertige Elemente in isomorphen Verbindungen 590

vierzählige Achse 27
 — Drehspiegelachse 32
 — Schraubenachse 54, 58
 Vierzahl in Atomverteilung und Struktur 626
 vikariieren 532, 650
 virtuelle Flächen 640
 Vizinalflächen 90, 642
 vollkommen spaltbar 309
 Volumänderung bei Umwandlungen 520
 Volumeneffekt 553
 vorherrschende Flächen 646

W.

w 93
 Wachstum der Kristalle 634
 Wachstumsformen 637
 Wachstumsgeschwindigkeiten 10, 637
 wahre spezifische Wärme 252
 Wahrscheinlichkeit für Wachstumsflächen 643
 Wärmeleiter 333
 Wärmeleitung 8, 324
 Wärmetönung 522, 525
 Wasser in Kristallen 613
 weißes Licht 353
 Wellenfläche 346
 Wellennormale 359
 Wellennormalengeschwindigkeit 347
 Wendezwillinge 185
 Westphalsche Wage 249
 Widerstand 324
 Winkeländerungen 604
 Winkel gleichwertiger Achsen 37
 Winkel in stereographischer Projektion 99
 Winkelkonstanz 9, 10
 Winkelmessung 12
 Winkeltabelle 106
 Winkeltreue der stereogr. Projektion 101
 Winkel zweier Flächen, Formel 110, 111
 — — —, —, hexagonales System 119
 — — Kanten 108
 — zwischen Kante und Fläche 112
 wirkliche optische Ionengröße 564
 — — Raumerfüllung 564
 wirklicher Kationenvolumeneffekt 557
 — optischer Ionenradius 564
 wirkliches optisches Molekularvolumen 554
 Wirkungsquantum, elementares 255
 Wirkungssphäre 564
 — der Elemente 595
 Wolframgruppe 581

Wolframtypus 617
 Wulffsches Netz 103
 Würfel 153
 Würfelgitter, einfaches 232

X.

xenomorph 191

Z.

zähe Aggregate 290
 Zähigkeit 290
 Zähligkeit der Achsen 27
 — — —, Beweis für beschränkte 28
 — — kristallonomischen Achsen 29
 Zähligkeiten von Punkten im rhomboedrischen Raumsystem 228
 Zeichnen von Kristallen 235
 Zentralatome 484
 Zentraldistanzen 14, 639
 zentrosymmetrische Gruppe 72
 Zeolithe 612
 Zerfall der Elemente 472
 Zerreißfestigkeit 308
 Zersetzung 670
 ζ-Funktion 514
 Zielreihen 658
 Zinkblendetypus 619
 Zirkularpolarisation 436
 Zoisit-Epidotgruppe 588
 zonale Entwicklung 649
 Zonarstruktur, optische Verhältnisse 435
 Zone 93
 Zonenableitung 653
 Zonenachse 93
 Zonenachsengesetz 177
 Zonen als Vektoren 120
 Zonenbezeichnung, hexagonal 117
 Zonenbündel 107
 Zonenfolge 538
 Zonengesetz 94
 Zonenkreise 99
 Zonenstruktur 537
 Zonensymbolisierung 93
 Zonen und Flächen 653
 Zonenverband 94
 Zugfestigkeit 308
 zusammengesetzte Deckoperationen 30, 53
 — Symmetrieelemente 30
 Zusatzgröße 173
 Zustandsdiagramm 522
 Zuwachskoeffizienten 266
 Zweiflächner 139

Zweipunktner 627	Zwillinge trikliner Kristalle 195
zweiseitige Achsen 38	Zwillingsachse 177
zweite Bisektrix 378	Zwillingsbildung 176, 188
zweiter Art, Symmetrieelement 30	— durch Druck 296
zweite Sphäre 485	Zwillingssebene 177
zweiwertige Kationen, Isomorphie 573	—, Art der 178
zweizählige Schraubenachsen 56, 57	Zwillingssebenengesetz 177
Zwillinge 176	Zwillingsgesetz 177
— kubischer Kristalle 235, 237	Zwillingsnaht 184
— monokliner Kristalle 202	Zwillingsriefung 185
—, optische Verhältnisse 435	Zwillingsstock 186
— rhombischer Kristalle 209	Zwillingsstreifung 185
— rhomboedrische Kristalle 230	Zwölfflächner 157
— tetragonaler Kristalle 217	

Druckfehler und Berichtigungen

- Seite 25 In Fig. 26 fehlt die hintere, untere Kante.
- Seite 116 Zeile 5 von oben lies: p, u, r, x statt p, q, r, x.
- Seite 120 Zeile 17 von oben fehlt eine Klammer im Symbol [2423].
- Seite 132 Es ist die Figur der rhomboedrisch tetartoedrischen Klasse um 30° gedreht zu denken.
- Seite 148 In Fig. 167 ist die stereographische Projektion rechts unten verzeichnet. Die gleichartigen Richtungen der Digyren bilden miteinander Winkel von 120°.
- Seite 173 Zeile 4 von unten fehlt beim Symbol die Doppelklammer \llbracket .
- Seite 241 Zeile 5 von unten lies: relative statt relative.
- Seite 422 Zeile 6 von unten lies: Kristall statt Krittall.
- Seite 443 Zeile 4 von oben lies: $A_0 e - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x$ statt $A_0 e - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x$.
- Seite 463 Zeile 2 von ist der unbestimmte Artikel „einem“ zu sperren.
- Seite 470 Zeile 16 von unten lies: Strukturbestimmung statt Strahlenbestimmung.
- Seite 483 Tabelle 38. Statt 2H muß stehen 2He, statt 72Ha muß stehen 72Hf.
- Seite 594 Tabelle 70 lies: Hf statt Ha.
- Seite 659 Zeile 2 von oben statt pseudokubisch, pseudotetragonal, pseudohexagonal werden auch die Ausdrücke hypokubisch, hypotetragonal, hypohexagonal gebraucht.

Die Gesteinsmetamorphose von Prof. **Dr. U. Grubenmann** und Prof. **Dr. P. Niggli**. 3., völlig umgearbeitete Auflage von „**Die kristallinen Schiefer**“ I. Allgemeiner Teil. Mit 160 Textfig. (XII u. 539 S.)
Gebunden 32.25 Goldmark, 7.63 Dollar

Geometrische Kristallographie des Discontinuums von Professor **Dr. Paul Niggli**. 576 Seiten mit 200 Textabbildungen.
Gebunden 48 Goldmark, 11.40 Dollar

Gesteins- und Mineralprovinzen von **Dr. Paul Niggli**.
Band I: **Einführung, Zielsetzung, Chemismus der Eruptivgesteine, insbesondere der Lamprophyre** von Prof. **Dr. Niggli** und Privatdozent **Dr. P. J. Beger**. Mit zahlr. Textfiguren.
Gebunden 51 Goldmark, 12.15 Dollar

Praktikum der experimentellen Mineralogie mit Berücksichtigung der kristallographischen und chemischen Grenzgebiete von **Dr. Ernst Sommerfeldt**, Professor an der Technischen Hochschule zu Aachen.
Gebunden 7.20 Goldmark, 1.80 Dollar

Die Minerale des Harzes. Eine auf fremden und eigenen Beobachtungen beruhende Zusammenstellung der von unserm heimischen Gebirge bekannt gewordenen Minerale und Gesteinsarten von **Dr. Otto Luedecke**, Professor an der Universität Halle a. S. Mit einem Atlas von 27 Tafeln und einer Karte.
Geheftet 84 Goldmark, 20 Dollar

Erz- und Minerallagerstätten des Thüringer Waldes von **Dr. Bruno von Freyberg**, Privatdozenten an der Universität Halle a. d. S. Mit 18 Abb. auf 12 Tafeln. Geheftet 15 Goldmark, 3.60 Dollar

Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung zum Gebrauch für Beamte der Materialprüfungsanstalten und Baubehörden, für Steinbruchingenieure, Architekten und Bauingenieure, sowie für Studierende der technischen Hochschulen von Geh. Regierungsrat Professor **Dr. J. Hirschwald**, Vorsteher des Mineralog.-geolog. Instituts der Technischen Hochschule Berlin. Mit 7 Farbendrucktafeln u. 470 z. T. farb. Textfig. Gebunden 84 Goldmark, 20 Dollar

Bautechnische Gesteinsuntersuchungen. Mitteilungen aus dem Mineralog.-geologischen Institut der Technischen Hochschule Berlin. Herausgegeben von Geh. Regierungsrat Professor **Dr. J. Hirschwald**. Jedes Heft 4—6 Druckbogen in Groß-Lexikonformat mit zahlreichen Abbildungen bzw. Tafelbeilagen. Bd. I—V (8 Hefte).
96 Goldmark, 22.90 Dollar

Die bautechnisch verwertbaren Gesteinsvorkommnisse des preussischen Staates und einiger Nachbargebiete. Eine tabellarische Zusammenstellung der Steinbrüche nach Provinzen, Regierungsbezirken und Kreisen geordnet, mit Angabe der Verwendung der betreffenden Gesteine zu älteren Bauwerken und des an ihnen beobachteten Wetterbeständigkeitsgrades des Materials, bearbeitet von Geh. Regierungsrat Professor **Dr. J. Hirschwald**, Vorsteher des Mineralog.-geolog. Instituts der Technischen Hochschule Berlin. Mit einer Übersichtskarte in Farbendruck. Herausgegeben im Auftrage des Ministers der öffentlichen Arbeiten.

Gebunden 19.50 Goldmark, 4.65 Dollar

Gesteine für Architektur und Skulptur von Professor **Dr. O. Herrmann**. Zweite, umgearbeitete und vermehrte Auflage des Anhangs aus dem Werke des Verfassers „Steinbruchindustrie und Steinbruchgeologie“. Gebunden 7.50 Goldmark, 1.80 Dollar

Leitsätze für die praktische Beurteilung, zweckmäßige Auswahl und Bearbeitung natürlicher Bausteine von Geh. Regierungsrat Professor **Dr. J. Hirschwald**. Zusammengestellt im Auftrage des Ministeriums der öffentl. Arbeiten. Mit 18 Textfiguren.

Kartonierte 3 Goldmark, 0.75 Dollar

Die diamantführenden Gesteine Südafrikas, ihr Abbau und ihre Aufbereitung von **Dr. ing. Percy A. Wagner**. Mit 29 Textabb. und 2 Tafeln. Geheftet 10.50 Goldmark, 2.50 Dollar

Systematische Petrographie auf genetischer Grundlage von
Dr. W. Hommel, Dozent an der Bergakademie in Clausthal.

Band I: **Das System.** Mit 5 Tafeln und 4 Textfiguren.

Geheftet 15 Goldmark, 3.60 Dollar

Petrographisches Praktikum von Professor **Dr. Reinhold Reinisch**,
Privatdozenten an der Universität Leipzig.

Erster Teil: **Gesteinbildende Mineralien.** Dritte erweiterte Auflage.

Mit 96 Textfig. u. 5 Tab. Gebunden 7.50 Goldmark, 1.80 Dollar

Zweiter Teil: **Gesteine.** Dritte, umgearbeitete Auflage. Mit
76 Textfiguren.

Gebunden 12 Goldmark, 2,85 Dollar

Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie von Professor
Dr. H. E. Boeke. Zweite Auflage, neu bearbeitet von Professor
Dr. Wilhelm Eitel. Mit zahlreichen Textfiguren und Tafeln.

Gebunden 30 Goldmark, 7.20 Dollar

**Angewandte Palaeontologie und Geologie der Rand- und Flach-
seegesteine und das Erzlager von Salzgitter** von **Dr. J.
Weigelt**, Privatdozenten an der Universität Halle a. d. S. Mit
74 Figuren und 14 Tafeln. (128 S.) 1923

Geheftet 6.75 Goldmark, 1.65 Dollar

Die mikroskopische Untersuchung der Erzlagerstätten von **Dr.
Georg Berg**, Diplom-Bergingenieur. Mit 88 Textfiguren.

Geheftet 12 Goldmark, 2.85 Dollar

Lehre von den Erzlagerstätten von Geh. Oberbergrat Prof. **Dr.
Richard Beck.** Dritte, umgearbeitete Auflage. Zwei Bände mit
318 Figuren und einer Gangkarte.

Gebunden 54 Goldmark, 12.90 Dollar

Abriß der Lehre von den Erzlagerstätten von **Richard Beck**,
weiland Professor an der Bergakademie in Freiberg, bearbeitet
durch **Dr. Georg Berg**, Bergrat an der Geologischen Landesanstalt
in Berlin.

Gebunden 22.50 Goldmark, 5.40 Dollar

Theorie der Kristallstruktur von Professor **Dr. A. Schönflies**. Mit 257 Textabbildungen. Gebunden 21 Goldmark, 5 Dollar

Leitfaden der Kristallographie von Geh. Hofrat Professor **Dr. J. Beckenkamp**, Direktor des Mineralog.-geologischen Instituts der Universität Würzburg. Mit 549 Textfiguren. Gebunden 16.50 Goldmark, 3.90 Dollar

Statische und kinetische Kristalltheorien von Geh. Hofrat Professor **Dr. J. Beckenkamp**, Direktor des Mineralog.-geologischen Instituts der Universität Würzburg.

Erster Teil: **Geometrische Eigenschaften der Kristalle und deren Veranschaulichung durch geometrische Strukturbilder**. Mit 303 Textabbildungen. Gebunden 16.50 Goldmark, 3.90 Dollar

Zweiter Teil: **Theorie der Ausbreitung der Energie in Kristallen durch Strahlung (Kristalloptik) und Veranschaulichung der optischen Eigenschaften der kristallisierten Kieselsäure durch statische Strukturbilder**. Mit 487 Textfiguren u. 7 Stereoskopbildern. Gebunden 49.50 Goldmark, 11.70 Dollar

Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle von Geh. Regierungsrat Professor **Dr. F. Rinne**. Mit 5 Tafeln und 100 Textabbild. 2. u. 3. Auflage. Gebunden 3.90 Goldmark, 0.90 Dollar

Die Anwendung der stereographischen Projektion bei kristallographischen Untersuchungen von Professor **Dr. H. E. Boeke**. Mit 57 Textabbildungen und einer lith. Tafel. Gebunden 4 Goldmark, 0.90 Dollar

Die gnomonische Projektion in ihrer Anwendung auf kristallographische Aufgaben von Professor **Dr. H. E. Boeke**. Mit 49 Textfiguren. Gebunden 5.40 Goldmark, 1.20 Dollar

Die 32 kristallographischen Symmetrieklassen und ihre einfachen Formen von **Dr. E. A. Wülfing**, o. Professor der Mineralogie und Petrographie an der Universität Heidelberg. Mit 8 Tafeln und 260 Textfiguren. Zweite, vollständig umgestaltete und erweiterte Auflage. Gebunden 7.80 Goldmark, 1.80 Dollar

Date Due

FEB 5	1945
-------	------



549.02

549.02 N68 V01



a39001



007026472b

GLOBE 90144-0

MASTER CARD

INSERT BOOK
INSERT CARD
FACE UP IN
FRONT SLOT
OF S.R. PUNCH

UNIVERSITY OF ARIZONA
LIBRARY



THIS BOOK IS
LOANED FOR
\$1.00
PER
MUTILATION

549 02 N68 V01
NIGGLI
P. LEHRBUCH DER
MINERALOGIE

547 53

